BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES RÜBÖLES UND SEINER GLYCERIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

SEKTION II

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT IM MAI 1927 VON

CLEMENS BAUSCHINGER
AUS ÖSDORF (OBER-FRANKEN).

MÜNCHEN

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES RÜBÖLES UND SEINER GLYCERIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

SEKTION II

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT IM MAI 1927 VON

CLEMENS BAUSCHINGER
AUS ÖSDORF (OBER-FRANKEN).

MÜNCHEN

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München, das unter der Leitung des Geheimen Regierungsrates, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Wintersemester 1924/25 bis einschliesslich Wintersemester 1926/27 ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. Kurt Täufel, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdiger Weise mit seinem Rat zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozenten Dr. Kurt Täufel, meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. Einführung.

Seite

I. Methoden und Ziele der Untersuchung der Fette und Öle . . 5
II. Bisherige Untersuchungen über Rüböl (Oleum rapae) . . . 9
1) Die gesättigten Fettsäuren des Rüböls 9
2) Die Isolierung der Erukasäure 10
3) Die flüssigen Fettsäuren des Rüböles 13
4) Die Glyceride des Rüböles 14

B. Analyse des Rüböles.

I. Beschaffung des Untersuchungsmaterials 17
II. Die Kennzahlen des Rüböles 18
III. Die Fettsäuren des Rüböles 26
1) Vorversuche und Plan zur Analyse 26
2) Qualitative und quantitative Analyse der gesättigten Fettsäuren des Rüböles (1. Fraktion) 32
3) Abscheidung von reiner Erukasäure (2. Fraktion) . . 36
4) Qualitative und quantitative Analyse der flüssigen Fettsäuren (3. Fraktion) 39
a) Bromierung 39
b) Oxydation nach K. Hazura 46
c) Elaidinierung 48
d) Isolierung der Ölsäure nach A. Grabner 49
IV. Zusammensetzung der Fettsäuren des Rüböles 50
V. Zusammensetzung des Rüböles 52
VI. Analyse eines indischen Rüböles 52

C. Die Konstitution des Rüböles.

I. Die Abscheidung einheitlicher Glyceride durch Bromierung . 57
II. Die Abscheidung einheitlicher Glyceride durch Elaidinierung . 63
III. Die Glyceride des Rüböles 68
Zusammenfassung 69

A. Einführung.

I. Methoden und Ziele der Untersuchung der Fette und Öle.

Bei der chemischen Untersuchung der Fette und Öle[1] hat man im Hinblick auf die anzuwendende Methodik eine charakteristische Zweiteilung zu unterscheiden. Auf der einen Seite steht die sogenannte Kennzahlenanalyse, die ein Urteil über die angenäherte Zusammensetzung, die Herkunft, die Qualität, die Reinheit usw. des betreffenden Erzeugnisses vermitteln soll. Auf der andern Seite sucht die sogenannte Forschungsanalyse einen tieferen Einblick in den feineren Aufbau, das Wesen und in das Verhalten dieser Stoffe zu gewinnen. Je nach dem Ziel ergeben sich damit für die Untersuchung ganz verschiedene Aufgaben.

Seit den grundlegenden Untersuchungen von E. M. Chevreul[2] ist bekannt, dass die Fette nicht chemisch einheitliche Stoffe sind, sondern Gemische aus vorwiegend Glyceriden, deren Art für ein Erzeugnis bestimmter Herkunft zwar charakteristisch ist, deren Menge aber gewissen Schwankungen unterworfen sein kann. Die qualitative und quantitative Analyse, wie sie sonst zur Qualitätsbeurteilung eines Stoffes ausgeführt wird, versagt bei den Fetten. Die Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten seiner Bestandteile sind, von wenigen Fällen abgesehen, so wenig ausgeprägt, dass einfache Untersuchungsmethoden nicht zum Ziele führen. Um den Bedürfnissen der Praxis Rechnung zu tragen, hat man sich lange Zeit mit Farbenreaktionen oft mehr oder minder zweifelhaften Wertes beholfen. Erst mit der Vertiefung und der Erweiterung der Kenntnisse auf diesem Gebiet ist es möglich geworden, an deren Stelle zum Zwecke der Beurteilung von Reinheit, Qualität, Herkunft, Verfälschung

[1] Die im Sprachgebrauch übliche Unterscheidung von Fetten und Ölen erscheint überflüssig, da hierfür nur graduelle, aber nicht prinzipielle Gründe massgebend sind.

[2] Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris, 1823.

usw. der Fette eine den besonderen Verhältnissen angepasste qualitative und summarisch quantitative Analysenmethode zu setzen. Es ist dies die Methode der sogenannten Kennzahlenbestimmung, deren Ausbau man vornehmlich österreichischen Chemikern wie K. Hazura, A. v. Hübl, R. Benedikt, S. Zeisel usw. verdankt.

Eine solche Kennzahlenanalyse, z. B. die Bestimmung der Säurezahl, der Verseifungszahl, der Esterzahl, der Jodzahl, des Schmelzpunktes, der flüchtigen Fettsäuren usw. gibt zwar eine Grundlage für die Beurteilung, sie sagt aber nur wenig über die Eigenschaften, über das Verhalten der Fette aus. Die sich aus der Höhe der Jodzahl ergebende landläufige Gruppeneinteilung nach trocknenden, halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen steht z. B. in mehrfachem Widerspruch mit ihrer technologischen Eignung in der Firnis-, Lack- und Ölfarbenfabrikation. Die Seetieröle, ausgezeichnet durch den hohen Gehalt an stark ungesättigten Glyceriden, stehen hinsichtlich ihrer trocknenden Eigenschaften weit hinter den leinölartigen Ölen zurück, die wesentlich niedrigere Jodzahlen haben. Eine ähnliche Anomalie beobachtet man auch bei den chinesischen Holzölen, die in Bezug auf ihren Gehalt an ungesättigten Glyceriden den Mohnöl-artigen Ölen ähneln, nach ihren anstrichtechnischen Eigenschaften aber letztere weit übertreffen. Die Ursache für dieses im Widerspruch mit der chemischen Untersuchung nach der Jodzahl stehende Verhalten der Fette hat man, wie A. Eibner[1] ausführlich dargetan hat, im strukturchemischen Aufbau zu suchen, den die Kennzahlenanalyse nicht oder nur teilweise berücksichtigen kann. Gemischtsäurige Triglyceride schmelzen tiefer als die entsprechenden Gemische einsäuriger Triglyceride. Von den beiden möglichen Palmitodistearinen schmilzt das symmetrische bei 67,9°, das asymmetrische bei 63,2°, ein Gemisch entsprechender Mengen von Tristearin und Tripalmitin aber bei 71°. Diese Tatsache erklärt, dass z. B. das Leinöl, das 8 bis 9% feste gesättigte Fettsäuren enthält, erst bei —27° C erstarrt, während die abgeschiedenen Gesamtfettsäuren, bei denen die molekulare Bindung der Fettsäuren an das Glycerin gelöst ist, schon bei +17 bis 23° C fest werden.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass zur Gewinnung eines Urteils über die Eigenschaften eines Fettes die Kennzahlenanalyse nur sehr lückenhaft Aufschluss gibt. Es erhebt sich

---

[1] Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze **29**, 269, 309 (1922).

daher die Forderung, über diese bloss summarische Analyse hinaus eine mehr ins einzelne gehende Untersuchung durchzuführen oder, um mit M. Rubner zu reden, die Erforschung der feineren und intimeren Zusammensetzung der Fette in den Vordergrund zu stellen. Für eine solche Forschungsanalyse kann schlechterdings eine für alle Fälle gültige Methodik nicht festgelegt werden, sondern es muss je nach der Lage der Dinge und dem Ziel der Untersuchung unter Heranziehung der Forschungsergebnisse und der Arbeitsverfahren der Chemie und ihrer Einzelgebiete ein gangbarer Weg gefunden werden.

Unsere Kenntnisse über die in den Fetten und Ölen enthaltenen Fettsäuren sind noch lückenhaft. Es steht ausser Zweifel, dass neben den seit langer Zeit ihrer Art und Konstitution nach bekannten Vertretern dieser Stoffklasse sowie denjenigen, deren Bruttoformel wenigstens sichergestellt ist, in den Fetten und ganz besonders in den Seetierölen noch eine grosse Zahl anderer Fettsäuren vorhanden ist, deren Isolierung und Identifizierung bisher noch nicht gelang oder noch nicht versucht wurde. Der Fortschritt auf diesem Gebiete ist eng verknüpft mit der Ausbildung und Verfeinerung der analytischen Untersuchungsmethoden.

Ähnliches gilt auch von der Art und der Konstitution der in den Fetten enthaltenen Glyceride. Die Vermutung von M. Berthelot[1], dass neben den einfachen einsäurigen Triglyceriden auch sog. mehrsäurige Triglyceride vorkommen, wurde experimentell erst verhältnismässig spät bestätigt. Im Jahre 1889 fanden A. W. Blyth und G. H. Robertson[2] in der Butter ein gemischtsäuriges Triglycerid, das sie als ein Oleopalmitobutyrin ansprachen. Die gleiche Beobachtung hatte einige Jahre vorher I. Bell gemacht. In eindeutiger Weise erbrachte R. Heise[3] im Jahre 1896 den Nachweis, dass sich in den natürlichen Fetten gemischtsäurige Triglyceride finden. Er konnte aus dem Fett des afrikanischen Fettbaumes, dem sogenannten Mkanifett, ein Triglycerid von der Zusammensetzung eines Oleodistearins isolieren. Diese Feststellung regte die Forschung wesentlich an. Es sei hingewiesen auf die Untersuchungen über den Aufbau des Gänsefettes[4],

---

[1] Chimie organique fondée sur la synthèse, Paris 1860.

[2] Chemical News **59**, 58 (1889).

[3] Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 540 (1896); **13**, 302 (1897).

[4] C. Amberger und K. Bromig, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **42**, 193 (1921).

des Schweinefettes[1], der Kakaobutter,[2] des Leinöles[3], der Fischöle[4], des Kokosfettes[5] und des Haferöles[6].

Die Erkenntnis des Vorkommens gemischtsäuriger Triglyceride in den natürlichen Fetten bedeutet einen wesentlichen Fortschritt bei der Aufklärung ihrer Eigenschaften. Hand in Hand damit ergibt sich die Notwendigkeit, auch die dadurch bedingten Isomeriemöglichkeiten dieser gemischtsäurigen Glyceride zu berücksichtigen. Welche grosse Mannigfaltigkeit hierbei trotz der verhältnismässig geringen Anzahl der am Aufbau der Fette beteiligten Fettsäuren zu erwarten ist, zeigt das von A. Grün[7] entwickelte System der Glyceride. Für eine Kombination aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure lassen sich z. B. theoretisch 12 isomere Monoglyceride, 39 isomere Diglyceride und 36 isomere Triglyceride ableiten. Nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse zieht die Natur beim Aufbau der Fette im wesentlichen allerdings nur die Stellungsisomerie heran. Aber allein dadurch ergeben sich für die Untersuchung neue Aufgaben, nämlich die Aufklärung der Konstitution dieser isomeren Verbindungen. In dieser Beziehung liegt bisher nur ein bescheidenes experimentelles Material vor.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass die Fette, die für die Ernährung wie für die Technik von grosser Bedeutung sind, der Forschung noch ein weites Feld theoretisch und praktisch gleichwichtiger Arbeit darbieten.

Die vorliegende Abhandlung verfolgt den Zweck, weitere Beiträge zur Konstitutionsaufklärung der Fette zu liefern. Als Untersuchungsmaterial wurde das technisch und ernährungsphysiologisch bedeutsame Rüböl herangezogen, ein Vertreter aus der Gruppe der sogenannten Cruciferenöle, die infolge ihres Gehaltes an Erukasäure eine Sonderstellung einnehmen. In erster Linie sollte die qualitative und die quantitative Zusammensetzung dieses Öles

---

[1] C. Amberger und A. Wiesehahn, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 46, 276 (1923).

[2] C. Amberger und I. Bauch, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 48, 371 (1924).

[3] A. Eibner und K. Schmidinger, Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle und Harze, 30, 33 (1923).

[4] A. Eibner und E. Semmelbauer, Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze, 31, 189, 201 (1924).

[5] A. Boemer und I. Baumann, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 40, 97 (1920).

[6] E. Wheeler-Hill, Beiträge zur Kenntnis des Haferöles, Dissertation Universität München 1925.

[7] Grün A., Analyse der Fette und Wachse, 1. Band, Seite 50. Verlag J. Springer, Berlin 1925.

aufgeklärt werden unter Heranziehung und Nachprüfung der neueren Untersuchungsverfahren. Dies erschien insofern von allgemeiner Bedeutung, als dabei auch das analytische Verhalten der Erukasäure näher studiert werden musste, die als eine feste ungesättigte Fettsäure etwa in der Mitte zwischen den festen gesättigten und den flüssigen ungesättigten Fettsäuren steht. Ausserdem sollte eine Methode zur Reindarstellung der Erukasäure ausgearbeitet werden. Schliesslich wurde die Aufgabe gestellt, durch Abscheidung einheitlicher Glyceride sowie deren Identifizierung im eigentlichen Sinn des Wortes zur Aufklärung der Konstitution des Rüböles beizutragen.

II. Bisherige Untersuchungen über Rüböl (Oleum Rapae).

Die Untersuchungen über das Rüböl, das seit langem ein wichtiger Handelsartikel ist und das auch in den verschiedenen Ausgaben des Deutschen Arzneibuches Aufnahme gefunden hat, reichen rund 80 Jahre zurück. Bis etwa in die Mitte des 19. Jahrhunderts bezeichnete man das Rüböl als ein Gemisch von „Margarin" und „Olein". G. Städeler[1] machte im Jahre 1853 erstmals darauf aufmerksam, dass die von F. Websky[2] aus dem Rüböl abgeschiedene sogenannte Brassinsäure vom Schmelzpunkt 32 bis 33° sehr wahrscheinlich mit der von St. Darby[3] aus dem fetten Öl des weissen Senfsamens isolierten und von ihm als Erukasäure bezeichneten Säure identisch ist. In grösseren Zeitabständen hat man sich immer wieder mit der Analyse des Rüböles beschäftigt, ohne dass bisher ein sicheres Urteil über dessen Zusammensetzung sowie über die Art und Menge der darin enthaltenen Glyceride abgegeben werden kann. Zur Kennzeichnung des jetzigen Standes unserer Kenntnisse über dieses praktisch wichtige Öl sei nachstehend ein kurzer Überblick über die bisherigen Arbeiten gegeben.

1. Die gesättigten Fettsäuren des Rüböles.

C. L. Reimer und W. Will[4] schieden aus den Fettsäuren von 1 kg Rüböl in alkoholischer Lösung mittels 4 g Zinkacetat die Zinkseifen gesättigter Fettsäuren ab, aus denen sie nach entspre-

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmazie, 87, 133 (1853).
[2] Journal für praktische Chemie 58, 449 (1853).
[3] Annalen der Chemie und Pharmazie 69, 1 (1849).
[4] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 20, 2385 (1887).

chender Reinigung eine bei 75° schmelzende, in silberweissglänzenden Blättchen kristallisierende Säure erhielten. Sie war in Alkohol sehr schwer löslich. Die Elementaranalyse deutete auf Behensäure hin. Auch M. Fileti und G. Ponzio[1] erhielten bei der nach C. L. Reimer und W. Will mit Zinkacetat durchgeführten partiellen Fällung der Rübölfettsäuren eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 75°. Auf Grund der Elementaranalyse und des Schmelzpunktes des Amides dieser Säure sprachen sie den abgeschiedenen Stoff als Arachinsäure an mit einer geringen Beimengung von Erukasäure In einer sich anschliessenden Untersuchung bestimmte G. Ponzio[2] den Gehalt des Rüböles an Arachinsäure zu 0,4 %. Archbutt,[3] der daraus 1,4 % feste gesättigte Fettsäuren abschied, R. Fanto und M. J. Stritar[4] sowie C. Amberger[5] kommen auf Grund hrer Versuche ebenfalls zu dem Schluss, dass die gesättigten Fettsäuren des Rüböles vorwiegend aus Arachinsäure bestehen. Im Gegensatz hierzu fand E. Raymond[6] bei der fraktionierten Destillation der Rübölfettsäuren im Vacuum Stearin- und Palmitinsäure.

Die vorstehenden Angaben zeigen, dass hinsichtlich der Art der gesättigten Fettsäuren des Rüböles noch wesentliche Unklarheiten bestehen. Auch über ihre Menge ist man nur annähernd unterrichtet. D. Holde und C. Wilke[7] kommen bei einer kritischen Durchsicht der bisherigen Ergebnisse zu dem Schluss, dass Schmelzpunkt und Elementaranalyse weder eindeutig für Arachinsäure noch für Behensäure sprechen. Es können ebensogut Gemische aus diesen beiden Säuren sowie Gemische dieser Säuren mit noch vorhandenen anderen gesättigten Fettsäuren vorliegen.

2. Die Isolierung der Erukasäure.

Die Erukasäure besteht aus einer unverzweigten Kette von 22 Kohlenstoffatomen und enthält eine Doppelbindung. Deren Lage wurde von M. Fileti[8] durch oxydative Spaltung mit Salpetersäure ermittelt. Er erhielt dabei Pelargonsäure und Brassylsäure (n-Tridecandisäure). Daraus ist zu schliessen, dass die Erukasäure eine Dokosen- (9) säure- (22) ist von der Formel $CH_3 \cdot (C\ H_2)_7 \cdot CH$:

[1] Journal für praktische Chemie 48, 238 (1893).
[2] Journal für praktische Chemie 48, 487 (1893).
[3] Journ. Soc. Chem. Ind. 20 1009 (1898).
[4] Liebigs Ann. 351, 342 (1907).
[5] Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 40, 192 (1920)
[6] Bull. Soc. Chim. de France 31, 414 (1922).
[7] Zeitschr. für angewandte Chemie 35, 105, 187, 289 (1922).
[8] Journal für praktische Chemie 48, 72 (1893).

$CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$. Bestätigt wurde dieser Befund von A. Holt und J. Baruch.[1] Ausserdem konnte R. Schaal[2] nachweisen, dass bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Erukasäure Heneikosen $C_{21}H_{42}$ entsteht, das sich zu n-Heneikosan reduzieren lässt. Neuere Untersuchungen führen zu der Annahme, dass der bei 33,5°C schmelzenden Erukasäure die Transform, der bei 61°C schmelzenden isomeren Brassidinsäure die Cisform zuzuerkennen ist.

Die Cruciferenöle (z. B. Rüböl, Senföl, Hederichöl) sind, wie schon erwähnt, durch ihren meist beträchtlichen Gehalt an der hochmolekularen Erukasäure ($C_{22}H_{42}O_2$) ausgezeichnet. Sie besitzen demgemäss niedrige Verseifungszahlen (175 bis 180) und sind daran erkennbar. Liegen dagegen Verschnitte von z. B. Rüböl mit anderen Ölen vor, insbesondere mit Tranen, deren Verseifungszahlen innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken können (von 157 bis etwa 224), dann versagt die Verseifungszahl. In diesen Fällen kann der Nachweis der Anwesenheit von Cruciferenöl — es kommt vor allem das Rüböl in Betracht — durch Abscheidung der Erukasäure erbracht werden. Für eine solche Untersuchung sind im wesentlichen zwei Methoden[3] ausgearbeitet worden, die im Hinblick auf ihr Ziel weniger auf eine quantitative Abtrennung der reinen Säure hinauslaufen, als vielmehr die Anwesenheit derselben qualitativ und angenähert quantitativ erkennen lassen sollen.

Die eine dieser Methoden verdankt man D. Holde und J. Marcusson.[4] Sie gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der festen gesättigten Fettsäuren, der Erukasäure und der flüssigen ungesättigten Fettsäuren im Alkohol. Man löst 20 bis 25 Gramm des durch Verseifung des Untersuchungsmaterials gewonnenen Fettsäuregemisches im doppelten Raumteil 96prozentigen Alkohols und kühlt die Lösung auf —20°C ab. Der dabei ausfallende Niederschlag enthält hauptsächlich die festen gesättigten Fettsäuren und je nach der Menge der vorhandenen Erukasäure auch davon gewisse Mengen. Es bleibt aber noch eine wesentliche Menge Erukasäure in Lösung. Man filtriert im Kältetrichter bei —20°C und bringt das Filtrat durch Wasserzusatz auf einen Alkoholgehalt von

---

[1] A. Holt und J. Baruch, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **26**, 838 (1893).
J. Baruch, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **26**, 1867 (1893); **27**, 176 (1894).

[2] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **40**, 4787 (1907).

[3] Vergl. auch M. Tortelli und V. Fortini, Der Nachweis des Rüböles in Gemischen mit Olivenöl und anderen Speiseölen. Chemiker-Zeitung **34**, 689 (1910); H. Kreis und E. Roth, Verfahren zum Nachweis von Rüböl, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **26**, 38 (1913).

[4] Zeitschrift für angewandte Chemie **23**, 1260 (1910).

75 Volumprozent. Bei der Wiederabkühlung auf —20° erfolgt langsamer oder rascher wieder eine kristallinische Fällung, die nach dem Absaugen und Waschen mit gekühltem 75prozentigem Alkohol rein weiss ist und aus fast reiner Erukasäure besteht. Neutralisationszahl und Molekulargewicht müssen diesen Befund erhärten. Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens hat sich beispielsweise noch 20 % Rüböl im Leinöl eindeutig nachweisen lassen. Die abgeschiedene rohe Erukasäure zeigte ein Molekulargewicht von 321,5 (theoretisch 338,3) und einen Schmelzpunkt von 30°C (theoretisch 33,5°C). Einen andern Weg schlagen A. W. Thomas und Chai-Lan Yu[1] sowie A. W. Thomas und M. Mattikow[2] ein. Auch ihr Ziel ist der Ausbau einer analytischen Methodik, Rüböl und Verschnitte von Ölen mit Rüböl durch den qualitativen und annähernd quantitativen Nachweis der Erukasäure zu erkennen. Das Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Magnesiumsalze der Stearin-, Lignocerin-, Eruka- und Ölsäure in wässrigem Alkohol verschiedener Konzentration. Unter Beachtung der zweckmässigen Temperatur wird dabei eine weitgehende Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren des Rüböls erreicht, wobei sich die Erukasäure in der überwiegenden Menge bei den gesättigten Fettsäuren findet. Die Magnesiumsalze dieser Fraktion zerlegt man mit Salzsäure. Bei 10° werden aus der alkoholischen Lösung des Fettsäuregemisches die festen gesättigten Fettsäuren zum Kristallisieren gebracht, abfiltriert und das im wesentlichen nur Erukasäure enthaltende Filtrat zur Gewinnung dieser Säure eingedampft. Auf diese Weise scheiden A. W. Thomas und M. Mattikow[2] aus Rüböl rund 44 % rohe Erukasäure ab. Sie zeigte ein Molekulargewicht von 333 bis 342, eine Jodzahl von 73,0 bis 74,6 sowie einen Schmelzpunkt von 26 bis 27°. Entsprechend ihrer Zielsetzung erstreben die beiden eben beschriebenen analytischen Methoden nicht die Reinabscheidung der Erukasäure. Aber auch die sonst angewandten Verfahren dürften dies nicht erreicht haben, wiewohl die Cruciferenöle und insbesondere das Rüböl als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Erukasäure fast ausschliesslich in Betracht kommen.

Eine bis zum Jahre 1922 reichende zusammenfassende Darstellung der bisherigen Arbeiten über die Abtrennung der Erukasäure aus dem Rüböl findet sich in der bereits angeführten Veröffentlichung von D. Holde und C. Wilke.[3] Diese Forscher kommen

---

[1] Journ. of Americ. Chem. Soc. 45, 113, 129 (1923).
[2] Journ. of Americ. Chem. Soc. 48, 968 (1926).
[3] Zeitschr. f. angew. Chemie 35, 105, 187, 289, (1922).

bei der kritischen Durchsicht der hierbei angewandten analytischen Methoden zu dem Ergebnis, dass dabei Präparate erhalten werden, die mehr oder minder grosse Mengen der gleichzeitig im Rüböl vorhandenen gesättigten Fettsäuren enthalten. Nach ihren Untersuchungen führt auch die von H. Grün und J. Janko[1] angegebene Darstellung durch fraktionierte Destillation der Methylester der Rübölfettsäuren im Vakuum zu einer Erukasäure, deren Reinheit nicht immer gewährleistet sein dürfte. Man erhält zwar ein Produkt, dessen Schmelzpunkt und Molekulargewicht verhältnismässig gut auf die Werte der reinen Erukasäure passen, dessen Jodzahl (72 bis 73) aber sich vom theoretischen Wert (75,1) durch einen um einige Einheiten niedrigeren Wert unterscheidet. D. Holde und C. Wilke ist es denn auch gelungen, daraus noch feste gesättigte Fettsäuren abzuscheiden. Als Weg zur Gewinnung der reinen Säure geben sie an, eine durch fraktionierte Kristallisation aus der alkoholischen Lösung der Rübölfettsäuren gewonnene vorgereinigte Erukasäure durch fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat in der von H. Meyer und R. Beer[2] angegebenen Art weiter zu reinigen. Diese Methode führt zu einer Erukasäure von fast theoretischer Jodzahl (74,3); auch Schmelzpunkt und Molekulargewicht stimmen sehr befriedigend. Die Vorreinigung ist jedoch langwierig, das Fraktionieren mit Lithiumacetat kostspielig und die Ausbeute in Bezug auf die im Rüböl enthaltene Menge Erukasäure verhältnismässig gering.

3. Die flüssigen Fettsäuren des Rüböles.

Was für die gesättigten festen Fettsäuren des Rüböles früher ausgeführt wurde, gilt auch für die ungesättigten flüssigen Fettsäuren; Art und Menge dieser Stoffe sind nur teilweise bekannt.

Die Frage nach der Anwesenheit der Ölsäure ist lange Zeit umstritten worden. F. Websky[3], von dem die erste Arbeit über Rüböl stammt, stiess auf eine flüssige Fettsäure. Seine Untersuchungsergebnisse brachten ihn zu der Auffassung, dass diese Rübölsäure nicht mit der Ölsäure identisch ist. Auch C. L. Reimer und W. Will[4] verneinten die Anwesenheit von Ölsäure. Sie bezeichneten die flüssige Rübölsäure als Rapinsäure, der sie die Zusammensetzung einer Oxyölsäure von der Formel $C_{18}H_{34}O_3$ gaben. Ausserdem sprachen sie die Vermutung aus, dass noch

---

[1] Chemische Umschau **23**, 15 (1916).
[2] Monatshefte für Chemie **33**, 311 (1912).
[3] Journal f. prakt. Chemie **58**, 449 (1853).
[4] Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft **20**, 2385 (1887).

eine zweite flüssige Säure im Rüböl vorhanden sei. An der von ihnen isolierten sogenannten Rapinsäure stellten sie fest, dass diese durch Elaidinierung (Behandlung mit Salpetersäure und Natriumnitrit) nicht zum Erstarren gebracht werden, also auch nicht mit der gewöhnlichen Ölsäure identisch sein konnte. Demgegenüber erkannte J. Zellner[1] dieser sogenannten Rapinsäure, die nicht acetylierbar war und bei der Anlagerung von Jodwasserstoff in der nachfolgenden Entjodierung Stearinsäure lieferte, die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zu und hielt sie für ein Isomeres der Ölsäure. Von J. Zellner angeregt, unterzog A. Grabner[2] vor wenigen Jahren die Rapinsäure einer neuerlichen Untersuchung. Er fand dabei für diese umstrittene Säure eine Jodzahl von 86,4 und ein Molekulargewicht von 285,5. Bei gelinder Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhielt er eine Dioxystearinsäure, die den gleichen Schmelzpunkt von 135,5° zeigte wie das aus Ölsäure hergestellte Produkt; bei stärkerer Oxydation konnte er unter den Reaktionsprodukten Azelainsäure nachweisen. Ausserdem gelang ihm die Elaidinierung der sogenannten Rapinsäure. Sie lieferte dabei eine bei 50° schmelzende Säure. Damit war der eindeutige Nachweis der Ölsäure im Rüböl erbracht.

Die Jodzahl der Rüböle schwankt zwischen etwa 97 und 105. Da diejenige der Erukasäure 75 und diejenige der Ölsäure 89,3 beträgt, schlossen D. Holde und C. Wilke[3], dass ausser den einfach ungesättigten Fettsäuren darin noch solche mit mehreren Doppelbindungen vorhanden sein müssen. Diese Annahme wurde mittelbar auch dadurch erhärtet, dass sich bei der Untersuchung der Fettsäuren, die nach der Abscheidung der Erukasäure aus den Rübölfettsäuren im alkoholischen Filtrat vorhanden waren, eine Jodzahl von 114,7 ergab.

E. Raymond[4] konnte zu kleinen Beträgen unter den flüssigen Fettsäuren des Rüböles neben Ölsäure Linol- und Linolensäure nachweisen.

4. Die Glyzeride des Rüböles.

Mit der Untersuchung und Identifizierung der im Rüböl vorhandenen Glyzeride haben sich bisher nur wenige Forscher beschäftigt. Halenke und Möslinger[5] isolierten daraus kugelig

[1] Monatshefte für Chemie 17, 309 (1896).
[2] Monatshefte für Chemie 42, 287 (1921).
[3] Zeitschrift für angewandte Chemie 35, 105, 186, 289 (1922).
[4] Bull. Soc. Chim. de France 31, 414 (1922).
[5] Korrespondenz des Vereins der Bayerischen Chemiker Nr. 1.

abgeschiedene, feste Stoffe, die sich nach längerer Lagerung des Rüböles bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hatten. Die Verseifungszahl von 161,8 sowie der Schmelzpunkt von 34° deuteten darauf hin, dass es sich dabei um fast reines Trierucin handelte. Im Gegensatz hierzu stellten C. L. Reimer und W. Will[1] fest, dass die festen Abscheidungen aus altem Rüböl einen Schmelzpunkt von 47° hatten. Auf Grund eingehender Untersuchungen sprachen sie diese Ausscheidungen als das Diglyzerid der Erukasäure an. Dieser Befund, nämlich das natürliche Vorkommen von Glyceriden, bei denen noch freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, erregte seinerzeit berechtigtes Aufsehen. Es gelang jedoch C. Amberger[1] nachzuweisen, dass dieses Dierucin wahrscheinlich beim Lagern des Rüböles nachträglich durch partielle Hydrolyse von Triglyceriden entstanden ist. Er vermochte aus 125 g hydriertem Rüböl 4,63 g Stearodibehenin abzuscheiden, ein gemischtsäuriges Triglycerid, das in nicht gehärtetem Zustand der Ausgangsstoff des von C. L. Reimer und W. Will erkannten Dierucins gewesen sein konnte.

Da das Rüböl erhebliche Mengen Erukasäure enthält, ist die Annahme des Vorkommens von Trierucin sehr naheliegend. C. L. Reimer und W. Will[2] fanden bei ihren nach dieser Richtung gehenden Versuchen dieses zu erwartende Glycerid zwar nicht unmittelbar, sie konnten aber aus dem elaidinierten Rüböl ein Tribrassidin abscheiden.

Bei Untersuchungen am gehärteten Rüböl fand C. Amberger[2] durch fraktionierte Kristallisation ein Stearodibehenin. Er nahm infolgedessen das Vorkommen von Oleodierucin im Rüböl als erwiesen an. Dieser Schluss ist jedoch nicht eindeutig, nachdem im Rüböl neben Ölsäure auch die stärker ungesättigten Säuren wie Linol- und Linolensäure vorkommen. Der Stearidteil des gefundenen Stearodibehenin kann somit aus Ölsäure oder aus Linol- bez. Linolensäure entstanden sein.

---

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **19**, 3320 (1886).
[2] Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **40**, 192 (1920)

B. Analyse des Rüböles.

I. Beschaffung des Untersuchungsmaterials.

Das im Handel befindliche Rüböl wird teils durch Pressen, teils durch Extraktion gewonnen. Im rohen Zustande besitzt es eine dunkel- bis braungelbe Farbe. Das extrahierte Öl soll im allgemeinen reiner sein als das durch Pressverfahren gewonnene, da bei dieser Gewinnung erhebliche Mengen von Schleimstoffen in dasselbe übergehen. Es wird durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure raffiniert, vom Niederschlag abgezogen und bis zur Säurefreiheit mit Wasser gewaschen. In diesem gereinigten Zustand kommt das Rüböl als ein hellgelbes Öl von charakteristischem Geruch und strengem Geschmack in den Handel.

Da man über die Vorgeschichte eines käuflichen Rüböles, die unter Umständen Zusammensetzung und Eigenschaften des ursprünglichen Öles beeinflusst hat, keine sicheren Angaben machen kann, gingen wir von 25 kg Rübölsaat deutscher Herkunft aus. Diese wurden ohne vorherige Zerkleinerung mit einem Druck von 300 Atmosphären in einer hydraulischen Presse auf kaltem Wege gepresst. Dabei wurden insgesamt 5,25 kg, entsprechend 21 % des Ausgangsmaterials, an rohem Rüböl erhalten. Das dunkelgelbe Öl war durch Schleimstoffe schwach getrübt. Es wurde bei 40° durch ein in einen Warmwassertrichter gelegtes Faltenfilter blank filtriert. Eine Raffinierung mit Schwefelsäure sowie eine Bleichung wurde unterlassen, um jede nachträgliche chemische und physikalische Veränderung des Öles möglichst auszuschliessen. Das auf diese Weise in einer Menge von 4,5 kg erhaltene reine Rüböl war vollkommen klar, von dunkelgelbbrauner Farbe, fast geruchlos und von wenig charakteristischem Geschmack. Es wurde auf sechs vollständig gefüllte, mit eingewachstem Korkstopfen luftdicht verschlossene, braune Flaschen verteilt und im dunklen Keller jeweils bis zur Untersuchung aufbewahrt. Irgendwelche Veränderungen des Rüböles während der sich über rund zwei Jahre erstreckenden Untersuchung wurden bis auf die Abscheidung sehr geringer Mengen Schleimstoffe, die sich am Boden der Flaschen fest abgesetzt hatten, nicht beobachtet. Insbesondere hatten sich auch die von C. Reimer und

W. Will erwähnten festen Ausscheidungen von Dierucin nicht gebildet. Die Säurezahl zeigte sich nach zweijähriger Lagerung als unverändert.

II. Die Kennzahlen des Rüböles.

Mit Rücksicht auf die in Aussicht genommene vollständige qualitative und quantitative Analyse des Rüböles und im Hinblick darauf, dass oft erheblich schwankende Werte für seine analytischen Kennzahlen angegeben werden, wurden letztere zur Charakterisierung des vorliegenden Produktes eingehend ermittelt. Sofern in den nachfolgenden Ausführungen keine besonderen Angaben gemacht sind, ist die Bestimmung der Kennzahlen nach den in der Fettanalyse üblichen Verfahren durchgeführt.

1. Spezifisches Gewicht, bestimmt mit Hilfe des Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers.

$$0{,}9154 \text{ bei } \frac{15^0}{4^0}$$

$$0{,}9120 \text{ bei } \frac{20^0}{4^0}$$

2. Verseifungszahl

im Mittel: 176,89

a) 1,6864 g Öl verbrauchten 0,2982 g KOH; V. Z. 176,83.

b) 1,6644 g Öl verbrauchten 0,2945 g KOH; V. Z. 176,95.

3. Säurezahl.

Im Mittel: 3,41

a) 13,5230 g Öl verbrauchten 47,36 mg KOH; S. Z. 3,50.

b) 8,6720 g Öl verbrauchten 28,75 mg KOH; S. Z. 3,32.

4. Esterzahl, berechnet als Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl.

176,89 —3,41 =173,48.

5. Hydroxylzahl nach W. Normann.[1]

Im Mittel: 15,02.

a) 2,0375 g Öl verbrauchten nach Acetylierung 0,3855 g KOH zur Verseifung, 1 g also 189,2 mg.

b) 2,0470 g Öl verbrauchten nach Acetylierung 0,3847 g KOH zur Verseifung, 1 g also 187,9 mg.

Mittel von a) und b) : 188,5.

[1] Chemische Revue Fett- und Harz Ind. 19, 205 (1912)

Darnach berechnet sich die Hydroxylzahl aus Verseifungszahl des acetylierten Produkts — Esterzahl = 188,5 — 173,48 = 15,02.

6. Die Jodzahl wurde hier wie bei allen späteren Bestimmungen nach der von A. von Hübl angegebenen Methode unter Beachtung der von S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe[1] angegebenen Vorschriftsmassregeln ausgeführt. Massgebend für den Entschluss anstelle der anderen rascher durchführbaren Methoden dieses etwas umständlichere und zeitraubendere Verfahren anzuwenden, war die Überlegung, dass eine weitergehende rechnerische Verwertung der gefundenen Jodzahlen nur unter der Bedingung gerechtfertigt ist, wenn die experimentell gefundenen Jodzahlen mit den theoretischen befriedigend übereinstimmen. Diese Gewähr ist nach den umfassenden Untersuchungen von S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe im allgemeinen bei der Methode nach A. v. Hübl gegeben, sofern man die Unbeständigkeit des Titers der alkoholischen Sublimat-Jodlösung entsprechend berücksichtigt. Auch J. Tojama und T. Tsuchiya[2] stellten bei vergleichenden Untersuchungen über die Ermittlung der Jodzahlen von Methylestern hochungesättigter Fettsäuren nach den verschiedenen Methoden fest, dass die Jodzahlbestimmung in der Ausführung nach S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe bei ausreichendem Halogenüberschuss und hinreichender Einwirkungsdauer konstante und verlässliche Werte ergibt.

Einen anschaulichen Überblick über die Wirkungsweise der bei den Methoden der Jodzahlbestimmung nach v. Hübl, Waller, Wyis, Hanus, Winkler benutzten Halogenlösungen erhält man, wenn man den Halogenverbrauch in seiner Abhängigkeit von der Reaktionszeit und von dem Halogenüberschuss graphisch darstellt. Wie S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe gezeigt haben, erhält man dabei Kurven, die im Falle der v. Hüblschen Methode bei ausreichendem Halogenüberschuss dem theoretischen Wert der Jodzahl nach einer gewissen Zeit asymptotisch zustreben, ohne dass eine Verlängerung der Einwirkungsdauer ein weiteres in Betracht kommendes Ansteigen der Jodzahl nach sich zieht. Bei den anderen der genannten Verfahren bleibt die Kurve bisweilen wegen unvollständiger Addition erheblich unter dem theoretischen Wert, bez. sie steigt infolge von Substitutionsvorgängen beträchtlich über denselben an.

---

[1] S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe. Die Bestimmung der Jodzahl, I. Vergleichende Untersuchung über die Jodzahl der Fette. Kristiania 1923 bei I. Dybwad.

[2] J. Tojama und T. Tsuchiya, Die Jodzahlen der hochungesättigten Säuren, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan Nr. 9 (1925).

Methodik. Die abgewogene Fettmenge, die so bemessen ist, dass ein etwa 50prozentiger Halogenüberschuss vorhanden ist, wird in 10 ccm Chloroform gelöst und nach dem Versetzen mit 25 ccm Hüblscher Jodlösung 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Gleichzeitig werden zwei blinde Versuche ohne Fett angesetzt, deren einer sofort, der andere nach 24 Stunden zur Ermittlung des Titers der Jodlösung mit Natriumthiosulfat titriert wird. Als Titerwert benützt man nicht das arithmetische Mittel, sondern die Titrationswerte der beiden blinden Versuche werden in die von S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe angegebene und näher begründete Korrekturformel zur Berechnung der Jodzahl eingesetzt.

$$J = \frac{127\,f}{100\,i} \cdot \left[(b_o - a) - \left(\frac{a}{b_t}\right)^2 \cdot (b_o - b_t)\right]$$

Hierin bedeuten:

f = Faktor der Thiosulfatlösung.
i = verwendete Fettmenge.
a = Thiosulfatverbrauch der Probe.
b_o = Thiosulfatverbrauch der blinden Probe am Anfang.
b_t = Thiosulfatverbrauch der blinden Probe am Schluss des Versuches.

Bei der Durchführung der Bestimmung der Jodzahl des vorliegenden Rüböls ergaben sich olgende Werte:

1. Versuch: $J = \frac{127 \cdot 0{,}98739}{100 \cdot 0{,}4217} \cdot \left[(45{,}65 - 11{,}9) - \left(\frac{11{,}9}{45{,}22}\right)^2 \cdot (45{,}65 - 45{,}22)\right]$

$J = 100{,}27.$

2. Versuch: $J = \frac{127 \cdot 0{,}98739}{100 \cdot 0{,}3905} \cdot \left[(45{,}9 - 14{,}6) - \left(\frac{14{,}6}{45{,}5}\right)^2 \cdot (45{,}9 - 45{,}5)\right]$

$J = 100{,}38.$

Jodzahl des Rüböles

im Mittel: 100,3.

7. Reichert-Meissl-Zahl:

Zur Neutralisation der in 5 g Fett enthaltenen flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren wurden 0,69 (ccm 1/10 n-KOH) verbraucht.

8. Polenske-Zahl:

Zur Neutralisation der in 5 g Fett enthaltenen flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren wurden 0,15 (ccm 1/10 n-KOH) verbraucht.

9. Die Bestimmung der Refraktometerzahl wurde mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer durchgeführt. Nach Eichung des Refraktometers mit der Normalflüssigkeit wurden für das vorliegende Öl folgende Werte gefunden:

Tabelle 1.

Refraktometerzahlen und Brechungsindices von Rüböl bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Refraktometerzahlen Skalenteile		Brechungsindices
	gefunden	korrigiert	
1	2	3	4
20	71,0	70,7	1,4727
25	68,0	67,7	1,4708
40	59,9	59,6	1,4656

10. Die Bestimmung des Titertestes (Erstarrungspunkt der Gesamtfettsäuren) wurde nach dem Verfahren von F. Finkener[1] ausgeführt. Sie ergab 14,5° C.

11. Die von D. Holde angegebene Probe zur Unterscheidung des rohen von gereinigtem Rüböl durch Schütteln mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,62 fiel positiv aus. Sowohl das Gemisch aus Schwefelsäure und Rüböl als auch die daraus wieder abgeschiedene Schwefelsäure waren zunächst grasgrün, später bläulichgrün gefärbt.

12. Die Schneidersche Reaktion[2]. Sie wird zur Prüfung von Olivenöl auf einen Gehalt an Rüböl, das in nicht gereinigtem Zustande schwefelhaltig ist, angewendet. Die Reaktion, an dem vorliegenden Rüböl ausgeführt, fiel positiv aus. Es hatte sich nach 24stündigem Stehen eine schmale, grauschwarze Schicht am Boden des Reagenzglases gebildet.

13. Die Bestimmung der Hexabromidzahl, welche auf Grund des von K. Hazura zuerst angegebenen Bromierungsverfahrens von O. Hehner und C. A. Mitchell[3] ausgearbeitet und von A. Eibner und H. Muggenthaler[4] verfeinert wurde, ergab

[1] Chemiker Zeitung 20, 132 (1896).
[2] Dingl. Polyt. Journ. 161, 465 (1861).
[3] Analyst. 23, 313 (1898).
[4] Farbenzeitung 18, 131 (1912); A. Eibner, Farbenzeitung 26, 1314 (1921)

die Anwesenheit von α-Linolensäure. Bei dem verhältnismässig geringen Gehalt des Rüböles an dieser Fettsäure wurde es für zweckdienlich erachtet, die zu bestimmende α-Linolensäure durch vorherige Entfernung der gesättigten Fettsäuren und eines Teiles der Erukasäure nach einem später beschriebenen Verfahren in dem zu bromierenden Fettsäuregemisch zunächst anzureichern.

Hexabromidzahl

im Mittel: 6,68.

a) Aus 23,047 g Gesamtfettsäuren wurden in der vorbeschriebenen Weise 1,518 g Hexabromid vom Schmelzpunkt 176° gewonnen, entsprechend 0,5574 g α-Linolensäure = 6,59 Hexabromidzahl.

b) Aus 90,953 g Gesamtfettsäurenwurden auf gleiche Weise 6,157 g Hexabromid gewonnen vom Schmelzpunkt 176,5 entsprechend 2,2618 g α-Linolensäure = 6,77 g Hexabromidzahl.

14. Elaidinprobe. Die Elaidinierung einer Probe des Rüböles nach dem von A. Heiduschka und S. Felser[1] angegebenen Verfahren lieferte eine butterähnliche Masse von hellgelber Farbe.

15. Bestimmung des Unverseifbaren. (Methode von G. Spitz und M. Hönig[2]).

Im Mittel: 0,95 %.

a) 5,0903 g Öl ergaben 0,0492 g = 0,97 %.

b) 4,0022 g Öl ergaben 0,0372 g = 0,93 %.

Eine Probe des Unverseifbaren wurde zur Prüfung auf Phytosterine nach dem Verfahren nach Hager und Salkowski untersucht. Die Reaktion fiel positiv aus.

16. Bestimmung der Gesamtfettsäuren.

Im Mittel: 96,08 %.

a) 5,0903 g Öl ergaben 4,9055 g Fettsäuren = 96,37 %.

b) 4,0022 g Öl ergaben 3,8338 g Fettsäuren = 95,79 %.

Die Bestimmung wurde im Anschluss an die Bestimmung des Unverseifbaren ausgeführt.

17. Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Gesamtfettsäuren.

Im Mittel: 304,6.

a) 1,5100 g Fettsäuren verbrauchten 0,2780 g Kaliumhydroxyd Molekulargewicht = 304,8.

b) 2,0650 g Fettsäuren verbrauchten 0,3807 g Kaliumhydroxyd Molekulargewicht = 304,4.

18. Bestimmung der Jodzahl der Gesamtfettsäuren (innere Jodzahl).

---

[1] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 38, 241 (1919).

[2] Zeitschr. f. angewandte Chemie 4, 565 (1891).

Im Mittel: 102,9.

a) 0,1935 g Fettsäuren addierten 0,1996 g Jod
Jodzahl = 103,2.

b) 0,2373 g Fettsäuren addierten 0,2432 g Jod
Jodzahl = 102,5.

19. Die Bestimmung des Glyceringehaltes, nach R. Willstätter und A. Madinaveitia[1] ermittelt, ergab im Mittel 9,26 %, berechnet als $C_3H_8O_3$. Zur Ausführung der Bestimmung wurde der von M. J. Stritar vereinfachte S. Zeisel und R. Fantosche Methoxylbestimmungsapparat[2] verwendet.

a) 0,2344 g Rüböl ergaben 0,0555 g Silberjodid = 9,28 %

b) 0,2878 g Rüböl ergaben 0,0678 g Silberjodid = 9,24 %.

Im Glycerid liegt das Glycerin verestert, d. h. als Glyceridrest C_3H_5 vor, sofern ausschliesslich Triglyceride anwesend sind, was bei einem natürlichen Fett praktisch der Fall ist. Bei der Bestimmung der Gesamtfettsäuren eines Fettes werden diese nicht, wie sie im ursprünglichen Fett vorhanden sind, als RCOO (R = Alkyl) ermittelt, sondern bei der Verseifung tritt zu jedem Fettsäurerest ein Wasserstoffatom hinzu, d. h. auf jedes Triglycerid drei Wasserstoffatome. Durch die Addition der bei der Analyse gefundenen Prozentzahl der einzelnen Komponenten eines Fettes erhält man deshalb Werte über 100. Es ist infolgedessen üblich geworden, das Glycerin in einer solchen Zusammenstellung als C_3H_2 in Rechnung zu stellen. Der auf dieser Grundlage berechnete Gehalt des untersuchten Rüböles an Glycerin (C_3H_2) stellt sich auf 3,82 %.

In der nachstehenden Tabelle 2 sind die bei den eigenen Untersuchungen des Rüböles gefundenen analytischen Kennzahlen denjenigen anderer Untersucher bez. den in der Literatur angegebenen gegenübergestellt.

Es geht daraus hervor, dass es sich bei dem vorliegenden Öl um ein nicht raffiniertes normales Produkt handelt. Der Gehalt an freier Säure ist niedrig. Die geringe Reichert-Meissl-Zahl, sowie der niedrige Wert der Polenske-Zahl bringen zum Ausdruck, dass darin in Betracht kommende Mengen von flüchtigen Fettsäuren nicht enthalten sind. Auch der Gehalt an sogenannten unverseifbaren Bestandteilen bewegt sich innerhalb der üblichen Grenzen. Verhältnismässig niedrig ist die Hydroxylzahl. Daraus ist aber nicht ohne weiteres auf die Anwesenheit von Glyceriden aus Oxysäuren im Rüböl zu schliessen. Oxysäuren konnten vielmehr

---

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellsch. **45**, 2825 (1912).
[2] Zeitschr. f. analytische Chemie **42**, 549 (1903).

Tabelle 2

Analytische Kennzahlen des Rüböls

	Nach Lunge-Berl[1]	Nach D. Holde[2]	Nach J. Lewkowitsch[3]
1	2	3	4
Verseifungszahl	172—179	172—179	170—179
Mittleres Molekulargew. der Gesamtfettsäuren	—	304 u. 309,1	—
Jodzahl	98—104	98—104	94—102
Jodzahl der Gesamtfettsäuren	96—105	99—106	99—103
Hydroxylzahl	—	—	Acetylzahl 14,7
Säurezahl	0,5—12,5	—	1,4—13,2
Gesamtfettsäuren in Prozenten	—	—	—
Unverseifbares in Proz.	0,4—1	—	0,58—1
Glyceringehalt (berechnet als C_3H_2) in Prozenten	—	—	—
Esterzahl	—	—	—
Reichert-Meissl-Zahl	0,0—0,8	0,0—0,8	—
Polenskezahl	—	—	—
Titertest (Erstarrungspunkt der Gesamtfettsäuren) ° C	11,7—18,5	11,7—18,5	13,6
Hexabromidzahl	7,6	4,7—7,6	—
Spezifisches Gew. d $\frac{15^0}{4^0}$	0,9110 —0,9175	0,9110 —0,9175	0,913—0,916
Refraktion: Skalenteile	58,5—59,2 (40°C)	—	68 (25°C)
Refraktion: Brechungsexponent	—	—	1,472— 1,4757 (15°)

[1] Lunge-E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. III Seite 608, Verlag J. Springer Berlin 1924.

[2] D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Auflage, Verlag J. Springer, Berlin 1924.

[3] J. Lewkowitsch, Pharm. Zentr. 27, 733 (1912).

nach verschiedenen Autoren.

Nach N. R. Damle[4]	Nach Grimme[5]	Nach Tojama[6]	Nach Crossley u Le Sueur[7]	Nach C. Bauschinger
5	6	7	8	9
172,4	171,3—180,1	172,8	167,7	176,9
319,5	309,8—320,2		—	304,6
91,6 (Winkler)	95,3—104,1	102,8 (Wijs)	97,7	100,3
93,4	101—107		—	102,9
Acetylzahl 31	—	Acetylzahl 1,49	—	15,0
1,8	—	1,6	3,8	3,4
—	—	—	—	96,1
0,76	0,83—1,12	1,49	—	0,95
—	—	—	—	3,8
—	—	—	—	173,5
—	—	—	—	0,69
—	—	—	—	0,15
—	—	—	—	14,5
—	—	—	—	6,7
$d\frac{15}{15}$ 0,9147	$d\frac{15}{15}$ 0,9172—0,9210	$d\frac{15}{15}$ 0,9147	$d\frac{15}{15}$ 0,9146	0,9154
—	—	—	—	67,7 b. 25° C 59,6 b. 40° C
1,4728 (20° C)	1,4710—1,4726 (20° C)	1,4734 (20° C)	1,4727 (20° C)	1,4656 bei 40° C

[4] J. J. Sudborough, H. Watson und P. R. Ayyar, Pflanzenöle, welche Glyceride mit Erukasäure enthalten. Journ. of the Ind. Inst. of Science 9A, 26 (1926).
[5] Grimme, Laboratory Companion to Fats and oils Indust. 44 (1901).
[6] Tojama, Journ. Chem. Ind. Japan 25, 1044 (1922).
[7] Crossley und Le Sueur, J. Soc. Chem. Ind. 17, 992 (1898).

nicht nachgewiesen werden, sodass die Hydroxylzahl auf die Gegenwart von Diglyceriden zurückzuführen sein dürfte.

Vergleicht man insbesondere die Werte für die Verseifungszahl, das mittlere Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren, die Jodzahl sowie die Jodzahl der Gesamtfettsäuren mit denjenigen, wie sie von N. R. Damle bei einem Rüböl indischer Herkunft gefunden worden sind, dann ergibt sich, dass die Rüböle verschiedener Herkunft in ihrer Zusammensetzung recht beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein können. Dies betrifft insbesondere ihren Gehalt an hochmolekularen Fettsäuren, wofür im wesentlichen die Erukasäure in Betracht kommt.

Aus der Jodzahl, vor allem aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren ist zu folgern, dass neben der einfach ungesättigten Ölsäure sowie neben der einfach ungesättigten Erukasäure in wesentlichen Mengen noch höher ungesättigte Fettsäuren vorliegen müssen, was unmittelbar durch die Hexabromidzahl bestätigt wird.

III. Die Fettsäuren des Rüböles.

1. Vorversuche und Plan zur Analyse.

Bei der Analyse von Fettsäuregemischen ergeben sich zwei Aufgaben: einmal die Trennung der festen von den flüssigen, zum anderen diejenige der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren durchzuführen. In vielen Fällen tritt insofern eine Vereinfachung ein, als die festen mit den gesättigten und die flüssigen mit den ungesättigten Fettsäuren identisch sind. Dies trifft für die Gesamtfettsäuren des Rüböls nicht zu, da sie als wesentlichen Bestandteil die bei Zimmertemperatur feste, ungesättigte Erukasäure enthalten.

Zur Abtrennung der gesättigten (festen) von den ungesättigten Fettsäuren käme die von A. Grün und J. Janko[1] ausgearbeitete Bromestermethode in Betracht. Dieses Verfahren beruht darauf, dass die Methyl- oder Äthylester der gesättigten Fettsäuren viel tiefer sieden als die Bromadditionsprodukte der gleichen Ester der ungesättigten Fettsäuren. Von der Anwendung dieser Methode wurde aber Abstand genommen, da sie wenig befriedigend vonstatten geht, wenn das Untersuchungsmaterial zum grossen Teil aus ungesättgten Säuren besteht; dies ist bei den Fettsäuren des Rüböles im Extrem der Fall.

Was die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren anlangt, so sind dafür im Laufe der Zeit eine ganze Anzahl von

[1] Zeitschr. Deutsch. Öl- und Fettindustrie 41, 553 (1921).

Methoden ausgearbeitet worden. Sie beruhen fast ausschliesslich darauf, dass gewisse Metallsalze der festen Fettsäuren in geeigneten Lösungsmitteln schwerer löslich sind als diejenigen der flüssigen Fettsäuren. Es sei hingewiesen auf die Methode nach Varrentrapp[1] (verschiedene Löslichkeit der Bleisalze in Äther), nach K. Farnsteiner[2] (verschiedene Löslichkeit der Bleisalze in thiophenfreiem Benzol), nach S. Fachini und W. Dorta[3] (verschiedene Löslichkeit der Kaliumsalze in Aceton), nach A. Partheil und F. Ferie[4] (verschiedene Löslichkeit der Lithiumsalze in Alkohol), nach H. Bull und M. Fjellanger[5], David[6] und P. Falciola[7] (verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze in Aceton) und nach W. Meigen und A. Neuberger[8] (verschiedene Löslichkeit der Thalliumsalze in 51 bis 56 volumprozentigem Alkohol).

Alle diese Verfahren ermöglichen nach den mannigfaltigen in dieser Richtung angestellten Untersuchungen nur eine angenäherte quantitative Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren. Bessere Ergebnisse erzielte man mit der von E. Twitchell[9] ausgearbeiteten Bleisalz-Alkoholmethode sowie mit der von D. Holde, Selim und Bleyberg wesentlich verfeinerten Thalliumsalzmethode.

Es stand zu erwarten, dass bei der Anwendung der eben erwähnten beiden Methoden auf die Gesamtfettsäuren des Rüböls eine angenäherte Trennung der festen gesättigten Fettsäuren von der festen ungesättigten Erukasäure nicht zu erreichen war, da letztere nach ihrem Verhalten eine Art Mittelstellung zwischen den festen gesättigten und den flüssigen ungesättigten Fettsäuren einnimmt. Dies wurde mittelbar durch Versuche von E. Wheeler-Hill[10] bestätigt, der zeigte, dass bei Anwendung der beiden vorgenannten Methoden auf Lösungen von reiner Erukasäure dieselbe sich zum grösseren Teil in der Fällung (worin sich die gesättigten

---

[1] Ann. **35**, 197 (1840).

[2] Zeitschr. f. Nahr. u. Gen. **1**, 390 (1898).

[3] Chemiker-Zeitung **34**, 994 (1910); **38**, 18 (1914); Chem. Revue Fett- und Harz Ind. **19**, 77, (1912).

[4] Arch. Pharm. **241**, 545 (1903).

[5] Apotheker-Zeitung **31**, 55 (1916).

[6] Compt. rend. 151, 756 (1910).

[7] Chemisches Zentralblatt 1911, **I**, 382.

[8] Chemische Umschau **29**, 337 (1922).

[9] Journ. Ind. and Eng. Chem. **13**, 806 (1921).

[10] E. Wheeler-Hill, Beitrag zur Kenntnis des Haferöls, Dissertation Universität München 1925.

Fettsäuren befinden), zum kleineren Teil im Filtrat findet (wo die flüssigen Fettsäuren zu suchen sind). Der nachstehend beschriebene Versuch befasst sich mit der Anwendung der Methode von E. Twitchell auf die Gesamtfettsäuren des Rüböles.

Es wurden 40,89 g der in üblicher Weise aus 45 g Rüböl abgeschiedenen Gesamtfettsäuren in 200 ccm 96 volumprozentigem Alkohol gelöst und die siedend heisse Lösung mit einer siedendheissen Lösung von 0,255 g Bleiacetat in ebenfalls 200 ccm 96 volumprozentigen Alkohol versetzt. (Bleiacetat Pb $(CH_3\ COO)_2$ 3 H_2O, D. A. B. VI, Molekulargewicht 379,3). Diese Menge Bleiacetat, die zur Fällung von 1% der angewandten Menge der Gesamtfettsäuren hinreichen sollte, wurde aus deren mittlerem Molekulargewicht von 304,6 berechnet. Nach Stehenlassen der Lösung über Nacht bei 15° wurden die ausgeschiedenen Bleisalze abfiltriert und mit 69 prozentigem Alhohol ausgewaschen. Die nach dem Zerlegen der Bleiseifen mit verdünnter Salpetersäure in Äther aufgenommenen Fettsäuren wurden mit Wasser gewaschen uud mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erfolgte eine Umkristallisation aus Äther. Diese erste Fällung der alkoholischen Lösung der Gesamtfettsäuren wurde noch dreimal mit der gleichen Menge Bleiacetat wiederholt; auf diese Weise wurden insgesamt vier Fällungen erhalten, die nach den vorhergehenden Angaben also etwa 4% der Gesamtfettsäuren ausmachen. In der nachstehenden Tabelle 3 sind Mengen und Schmelzpunkte der vier Fällungen zusammengestellt.

Aus ihr geht hervor, dass in der ersten Fällung fast ausschliesslich hochschmelzende Fettsäuren, in der zweiten aber erhebliche Mengen einer niedriger schmelzenden Fettsäure mit ausfallen, die nach dem Schmelzpunkt der Kristalle aus der Mutterlauge der zweiten Fällung zu schliessen Erukasäure sein dürfte. Dies geht insbesondere aus der bei der vierten Fällung erhaltenen Jodzahl 73,4 hervor. Eine quantitative Trennung der festen hochschmelzenden Fettsäuren von der festen ungesättigten Erukasäure ist somit nach der Methode von E. Twitchel nicht möglich.

Tabelle 3.

Ergebnisse der fraktionierten Fällung der aus den Fettsäuren des Rüböles mittels Bleiacetat abgeschiedenen Fettsäuren.

Fällung	Lösungsmittel	Temper. d. Kristallisation °C	Menge d. Fällung g	Schmelzp. der Kristalle °C	Schmelzp. d. Krist. aus der Mutterlauge °C	Jodzahl
1	2	3	4	5	6	7
I	Äther	10	0,43	71	69,5	—
II	„	5	0,45	63,5	33	—
III	„	0	0,45	34	33	—
IV	„	—10	0,50	33,5	33,5	73,4

Tabelle 3 bringt des weiteren zum Ausdruck, dass die Fällung der festen hochschmelzenden Fettsäuren in der zweiten Fällung beendet ist, da die Schmelzpunkte der 3. und 4. Fällung praktisch übereinstimmen. Daraus kann gefolgert werden, dass im Rüböl weniger als 2% feste hochschmelzende Fettsäuren enthalten sind.

Auch die Anwendung von Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung als Fällungsmittel kann nicht zu einer quantitativen Abtrennung der Erukasäure führen, wie die Löslichkeitszahlen für die verschiedenen Magnesiumsalze zeigen. Nach A. W. Thomas und Chai-Lan Ju[1] lösen sich bei 25° C in 100 g 90prozentigem Alkohol 0,007 g Magnesiumstearat oder 0,006 g Magnesiumlignocerat, während in 100 g 63,07 prozentigem Alkohol bei 25° C 3,89 g Magnesiumoleat löslich sind. Die Löslichkeit des Magnesiumerukats dagegen ist grösser als diejenige der Magnesiumsalze der gesättigten Fettsäuren und kleiner als diejenige des Magnesiumsalzes der Ölsäure. Sie beträgt nach A. W. Thomas und M. Mattikow[2] bei Anwendung von 88,38prozentigem Alkohol in 100 g des Lösungsmittels bei 25° C 0,349 g.

Trotzdem nach den vorstehenden Ausführungen die üblichen Trennungsmethoden, insbesondere auch das Verfahren nach E. Twitchell bei den Gesamtfettsäuren des Rüböls nicht unmittelbar anwendbar sind, wurde letzteres benutzt, um wenigstens mittel-

[1] Journ. of the Americ. Chem. Soc. 45, 113 (1923).
[2] Journ. of the Americ. Chem. Soc. 48, 968 (1926).

bar zum Ziele zu kommen. Der Analyse wurde folgender Plan zu Grunde gelegt.

1. Aus den Gesamtfettsäuren des Rüböls werden durch eine hinreichende Menge von Bleiacetat die gesättigten Fettsäuren vollständig gefällt, sodass eine von gesättigten Fettsäuren freie Fraktion hinterbleibt. Dies ist sicher erreicht, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, wenn soviel Bleiacetat zugesetzt wird, dass 4 % der Gesamtfettsäuren ausgefällt werden. Die mit den festen hochschmelzenden Fettsäuren als Bleiseife ausgefallene ungesättigte Erukasäure wird durch Ermittlung der Jodzahl dieses Gemisches rechnerisch bestimmt, sodass ein Einblick in die Menge der vorhandenen festen Fettsäuren möglich ist.

2. Die von den festen gesättigten Fettsäuren befreiten Gesamtfettsäuren des Rüböles enthalten neben der Erukasäure noch die anderen ungesättigten Fettsäuren. Da eine Apparatur zur Destillation solcher Fettsäuregemische im Hochvacuum nicht zur Verfügung stand, konnten Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt werden. Es blieben vielmehr zur Abscheidung der Erukasäure nur solche Methoden übrig, die auf der Abtrennung unter Benützung der Löslichkeitsunterschiede in Betracht kommender Salze beruhen. Hierbei sind wie bei der Abtrennung der Erukasäure von den gesättigten Fettsäuren ähnliche Schwierigkeiten zu gewärtigen. Es steht zu erwarten, dass bei dem Versuch, zu einer vollständigen Abscheidung der Erukasäure von den anderen ungesättigten Fettsäuren zu gelangen, gleichzeitig deren Salze mitausfallen. Hierzu kommt, dass die Fällung der Erukasäure aus alkoholischer Lösung mittels Magnesiumazetat durch die Gegenwart von flüssigen ungesättigten Säuren beeinträchtigt wird, wie die in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengestellten vier Versuche mit Erukasäure und Ölsäure zeigen.

Ölsäure und Erukasäure wurden, wie aus nachstehender Tabelle 4 hervorgeht, in je einen Versuch (I und IV) allein und in zwei Versuchen (II und III) aus einem Gemisch, dessen Zusammensetzung ebenfalls aus Tabelle 4 ersichtlich ist, mit Magnesiumacetat aus alkoholischer Lösung gefällt. Die eingewogene Menge jedes Versuches wurde in 50 ccm 75 gewichtsprozentigem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis eben zur deutlichen Rotfärbung titriert. Hierauf erfolgte die Fällung mit 10 ccm (bei Versuch III mit 30 ccm) der alkoholischen Magnesiumacetatlösung, indem man aus einer Bürette die ebenerwähnten Mengen bei Zimmertemperatur langsam zufliessen liess. Da für die Ermittlung der Löslichkeit des Magnesiumerukats gleiche Mengen Lösungsmittel notwendig

Tabelle 4.

Die Fällung von Erukasäure, von Ölsäure und von ihren Gemischen mittels Magnesiumacetat.

(Die Menge des Lösungsmittels war bei allen Versuchen gleich.)

	Versuch I				Versuch II			
	Einwage		Ausb.		Einwage		Ausbeute	
	Menge g	Misch Verh. %	g		Menge g	Misch.-Verh. %	g	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ölsre.	2,860	—	—	—	0,4584	19,6	1,1040 [1])	—
Erukas.	—	—	—	—	1,8731	80,4	1,2250	0,6481 [2])

	Versuch III				Versuch IV			
	Einwage		Ausbeute		Einwage		Ausbeute	
	Menge g	Misch Verh. %	g		Menge g	Misch Verh.	g	Menge Erukas. i. Filtrat
	9	10	11	12	13	14	15	16
Ölsre.	3,3725	65,3	4,3995 [1])	—	—	—	—	—
Erukas.	1,794	34,7	0,7615	1,0325 [2])	2,3760	—	2,1985	0,1775

Erläuterungen: ad 1) Diese nach der Abscheidung der Erukasäure aus dem Filtrat gewonnene Menge Fettsäure enthält neben der eingewogenen Ölsäure noch die in Lösung verbliebene Menge Erukasäure.

Ad 2) Die bei Versuch II (0,6481 g) und III (1,0325 g) in Lösung verbliebene Menge Erukasäure ergibt beim Addieren der jeweils eingewogenen Menge Ölsäure (Versuch II: 0,4584 g; Versuch III: 3,3725 g) angenähert die in Spalten 7 und 11 als Ölsäure angegebene Menge Fettsäure.

Ergebnis: Die in Spalten 8, 12 und 16 angegebenen Mengen der in Lösung verbliebenen Erukasäure zeigen, dass bei der Fällung der Erukasäure mittels Magnesiumacetat aus 75 gewichtsprozentigem Alkohol mit steigendem Gehalt an Ölsäure steigende Mengen von Erukasäure in Lösung gehalten werden.

waren, wurden bei allen vier Versuchen noch so viel ccm Alkohol (75 gewichtsprozentig) hinzugegeben, dass im ganzen 110 ccm Lösungsmittel vorhanden waren. Bei dem Stehenlassen über Nacht bei etwa 5° C hatten sich (mit Ausnahme von Versuch I, wo nur einige Flocken zu beobachten waren) weisse Kristalle abgeschieden, welche filtriert und mit etwas gekühltem Alkohol gewaschen wurden. Darnach erfolgte in üblicher Weise durch Zerlegung der fettsauren Magnesiumsalze die Bestimmung der Anteile des ursprünglichen Fettsäuregemisches im Niederschlag und im Filtrat.

Verwendete Reagenzien:

a) alkoholische Kalilauge; 5 g Kalilauge in 100 ccm Alkohol, 75 gewichtsprozentig.

b) alkoholische Magnesiumacetatlösung; 20 g Magnesiumacetat in 160 ccm Alkohol, 75 gewichtsprozentig.

Aus den vorerwähnten Gründen musste von der quantitativen Abscheidung der Erukasäure von den flüssigen ungesättigten Fettsäuren der von gesättigten Fettsäuren befreiten Gesamtfettsäuren des Rüböles Abstand genommen werden. Es wurde vielmehr versucht, durch Auswahl geeigneter Versuchsbedingungen aus dem vorliegenden Fettsäuregemisch nur eine reine Erukasäure enthaltende zweite Fraktion abzuscheiden.

3. In der dritten Fraktion verbleiben ein Teil der Erukasäure sowie die anderen ungesättigten Fettsäuren.

Die qualitative und quantitative Analyse der Gesamtfettsäuren des Rüböls gliedert sich somit nach den vorstehenden Ausführungen in drei Abschnitte. Mittels Bleiacetat wird aus der alkoholischen Lösung eine erste Fraktion abgeschieden, enthaltend die festen gesättigten Fettsäuren und einen Teil der Erukasäure. In einer zweiten Fraktion wird mittels Magnesiumacetat aus alkoholischer Lösung reine Erukasäure ausgefällt. Die dritte und letzte Fraktion muss auf Erukasäure und andere ungesättigte Fettsäuren untersucht werden.

2. Qualitative und quantitative Analyse der gesättigten Fettsäuren des Rüböles (1. Fraktion).

Die nach der Methode von E. Twitchell ausgeführten Versuche, deren zwei nachstehend beschrieben sind, führten zu dem Ergebnis, dass in den Gesamtfettsäuren des Rüböles im Mittel 0,78 % feste gesättigte Fettsäuren enthalten sind.

Versuch 1. Aus der alkoholischen Lösung von 90,953g Gesamtfettsäuren wurden mit einer alkoholischen Lösung von 2,268g Bleiacetat (Gesamtvolumen nach dem Zusammengiessen 600ccm, in Bezug auf Alkohol 96 volumprozentig) die Bleiseifen abgeschieden und nach deren Zerlegung insgesamt 3,834g Fettsäuren vom Schmelzpunkt 46,5°C gewonnen. Die Jodzahl dieses Fettsäuregemisches, das nach den früheren Versuchen Erukasäure enthalten musste, betrug 61,10. Hieraus berechnet sich der Gehalt (x) dieser Fraktion an Erukasäure zu 81,4% = 3,122g.

$$\frac{75{,}05\ x}{100} = 61{,}10.$$

Die restlichen 18,6% der ersten Fraktion = 0,712g stellen die Gesamtmenge der gesättigten Fettsäuren in 90,953g Rüböl fettsäuren dar. Somit sind darin insgesamt 0,78% gesättigte Fettsäuren enthalten.

Versuch 2. Aus der alkoholischen Lösung von 23,647g Gesamtfettsäuren wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0,287g Bleiacetat (Gesamtvolumen nach dem Zusammengiessen 350ccm, in Bezug auf Alkohol 96 prozentig) die Bleiseifen abgeschieden und nach deren Zerlegung insgesamt 0,4810g Fettsäuren von dem Schmelzpunkt 58,5°C gewonnen. Die Menge von 0,287g Bleiacetat war bei diesem Versuch berechnet zur Fällung von etwa 2% der Gesamtfettsäuren. Die Jodzahl dieser Fraktion, bei der gegenüber dem ersten Versuch entsprechend der geringen Menge Bleiacetat eine geringere Menge Bleierukat mitgefällt wurde, betrug 46,5, entsprechend einem Gehalt dieser Fraktion an Erukasäure von 0,2980g. Die restlichen 0,1830g stellen somit die gesättigten Fettsäuren aus 23,647g Gesamtfettsäuren = 0,77% dar.

Zwecks Erkennung der in der Fraktion der gesättigten Fettsäuren enthaltenen Komponenten, abgesehen von der Erukasäure, wurde die von H. Meyer und R. Beer[1] angegebene Methode der Fraktionierung mittels Lithiumacetat deshalb angewendet, weil schon früher festgestellt wurde,[2] dass die bei der Fraktionierung der Fettsäuren benutzten zweiwertigen Metalle wie Magnesium, Barium, Blei gemischtsäurige Salze bilden können. Das einwertige Lithium dürfte keine derartigen Verbindungen ergeben. Es hat ausserdem die Eigenschaft, ähnlich den Erdalkalimetallen, nicht gelatinierende Seifen zu liefern. Da der Gehalt des Rüböles an gesättigten Fettsäuren nur 0,78% beträgt, wurde zur

[1] Monatshefte für Chemie **33**, 311, 326 (1912).
[2] A. Partheil und F. Ferié, Archiv der Pharmazie **241**, 545 (1903).

Beschaffung ausreichender Mengen von 495g Rübölfettsäuren ausgegangen. Daraus wurden mit 12,4g Bleiacetat in 96%iger alkoholischer Lösung insgesamt 20,449g Fettsäuren abgeschieden. Diese Fraktion zeigte einen Schmelzpunkt von 46°C, ein mittleres Molekulargewicht von 331,2 und eine Jodzahl von 61,1; sie bestand somit im wesentlichen aus Erukasäure. Das Gemisch dieser Fettsäuren wurde, wie nachstehend beschrieben, mit einer unzureichenden Menge von Lithiumacetat in alkoholischer Lösung sechsmal fraktioniert gefällt.

Die mittels Bleiacetat abgeschiedenen 20,45g Fettsäuren, in 200ccm 96prozentigem Alkohol gelöst und bei Siedetemparatur mit einer Lösung von 0,5 g Lithiumacetat ($Li \cdot OOC \cdot CH_3 \cdot 2\,H_2O$) in 50 ccm 95prozentigem versetzt, ergaben beim Stehen über Nacht bei einer Temperatur von 15 bis 18° eine kristallinische Fällung. Die rein weissen Kristalle hatten sich in runden Nestern an der Glaswand abgesetzt und liessen sich mit einer Gummifahne leicht davon entfernen. Sie wurden auf einem Büchnertrichter gesammelt und mit 20 ccm kalten 96prozentigem Alkohol gewaschen. Die ersten 10 ccm des Waschalkohols wurden mit dem Filtrat vereinigt. Diese Art der fraktionierten Fällung wurde im Filtrat noch 5 mal wiederholt. Um die Menge des Lösungsmittels nicht zu vermehren, wurde das Lithiumacetat bei diesen 5 Fällungen jeweils in der Hitze im Filtrat unmittelbar gelöst.

Tabelle 5.

Ergebnisse der fraktionierten Fällung derjenigen Fettsäuren des Rüböls mittels Lithiumacetat, die zunächst mit Bleiacetat abgeschieden worden waren.

Fraktion	Menge d. Fällungsmittels g	Menge d. gefd. Fettsäuren g	Menge des Lösungsm. (Alk). ccm	Temperatur d. Kristallis. °C	Schmelzpunkt °C			Molekulargw.		Jodzahl der Fettsäuren (Spalte 6)
					der aus den Lithiumseif. i. Freih. ges. Fettsäuren	d. umkristall. Fettsäuren		d. Fettsäuren (Spalte 6)	d. umkrist. Fettsäuren (Spalte 7)	
						Kristalle	Mutterl.			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	0,5	2,05	250	18	70,0	74,5	71,5	335,2	344,8	4,2
II	0,5	2,08	260	8	57,5	72	—	335,0	348,5	7,4
III	0,5	2,30	270	8	39,5	—	—	337,6	—	67,3
IV	0,5	2,00	280	8	35,0	—	—	338,8	—	67,1
V	0,5	1,95	290	8	34,0	—	—	337,8	—	67,1
VI	0,5	2,10	300	8	34,0	—	—	337,9	—	68,3

Die auf diese Weise erhaltenen 6 Fraktionen von Lithiumseifen wurden mit verdünnter Salzsäure zerlegt und von den in üblicher Weise rein gewonnenen Fettsäuren jeweils Schmelzpunkt, mittleres Molekulargewicht und Jodzahl bestimmt.

Aus der Tabelle 5 ergibt sich, dass in den beiden ersten Fraktionen, die etwa 0,8 % der Gesamtfettsäuren ausmachen, neben geringen Mengen von Erukasäure die gesättigten Fettsäuren annähernd vollständig enthalten sind. Dies geht insbesondere aus den niedrigen Jodzahlen (4,2 bez. 7,4) hervor. Beim Umkristallisieren der 1. und 2. Fraktion steigt der Schmelzpunkt auf 72 bez. 74,5 °C an. Die geringe Menge des Untersuchungsmaterials erlaubte keine weitere Umkristallisation, um möglicherweise Fettsäuren von noch höherem Schmelzpunkt aus dem Gemisch abzuscheiden. Trotzdem deutet dieser Befund schon darauf hin, dass eine gesättigte Säure von höherem Molekulargewicht als demjenigen der Stearinsäure vorliegt. Dies zeigt sich insbesondere bei den in Spalte 9 der Tabelle 5 angegebenen Werten für das mittlere Molekulargewicht dieser beiden Fraktionen. Auch die Anwesenheit von Arachinsäure (Molekulargewicht 312,3) dürfte darnach nicht wahrscheinlich sein.

Von der dritten Fraktion ab überwiegt die Erukasäure, wie aus Schmelzpunkt und Jodzahl zu schliessen ist. Es erfolgt somit von der zweiten zur dritten Fraktion der Übergang zur Fällung der ungesättigten Fettsäuren. Trotzdem bleibt, wie aus Spalte 9 der Tabelle 5 hervorgeht, das Molekulargewicht auch der folgenden Fraktionen annähernd konstant. Dies ist nur verständlich, wenn in den beiden ersten Fraktionen eine gesättigte Fettsäure überwiegt, die etwa das gleiche Molekulargewicht besitzt wie die ungesättigten Fettsäuren der vier anderen Fraktionen. Das Molekulargewicht der Erukasäure beträgt 338,3, dasjenige der Behensäure 340,4. Aus diesem Befund ist also zu schliessen, dass als wesentlicher Bestandteil der gesättigten Fettsäuren des Rüböles die Behensäure anzusehen ist. Die auf Grund des Wertes der Jodzahl (4,2) der ersten Fraktion vorliegende nur geringe Menge Erukasäure reicht, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, nicht aus, um das Molekulargewicht etwa vorhandener Stearin- bez. Arachinsäure auf den Wert von 335,2 zu erhöhen.

Es dürfte damit der Nachweis des Vorkommens von Behensäure im Rüböl erbracht sein. Sofern darüber hinaus auch noch andere gesättigte Fettsäuren vorhanden sein sollten, so kämen hierfür nur sehr geringe Mengen in Betracht, deren qualitativer und quantitativer Nachweis schwer zu führen sein dürfte.

3. Abscheidung von reiner Erukasäure (2. Fraktion).

Entsprechend dem früher aufgestellten Versuchsplan sollte aus den von den gesättigten Fettsäuren vollständig befreiten Rüböl-fettsäuren eine zweite nur Erukasäure enthaltende Fraktion abgetrennt werden. Zu diesem Zwecke war zunächst die Frage aufzuklären, bis zu welchem Prozentsatz daraus mittels Magnesium-acetat in alkoholischer Lösung Erukasäure abgeschieden werden kann, ohne dass gleichzeitig auch die Magnesiumseifen anderer ungesättigter Fettsäuren mit ausgefällt werden.

Eine quantitative Abtrennung der Erukasäure von den anderen ungesättigten Fettsäuren dürfte nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich sein. Dies lehren insbesondere die von A.W. Thomas und Chai-Lan-Ju[1] sowie die von A.W.Thomas und M.Mattikow[2] angestellten Löslichkeitsversuche, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle 6 übersichtlich zusammengestellt sind. Es geht z. B. daraus hervor, dass bei 88,38 gewichtsprozentigem Alkohol in 100 ccm 0,268 g, bei 65,82 prozentigem Alkohol 0,142 g Magnesiumerukat löslich sind. Von Magnesiumoleat lösen sich unter den gleichen Bedingungen in 86,16 prozentigem Alkohol (in 100 ccm) 6,64 g, in 63,07 prozentigem Alkohol 3,89 g.

Hierzu kommt, wie schon früher gezeigt wurde, dass die Gegenwart von flüssigen, ungesättigten Fettsäuren die Fällung der Erukasäure mit Magnesiumacetat dadurch erschwert, dass sie teilweise in Lösung gehalten wird.

Auf Grund ausgedehnter Vorversuche wurde schliesslich die nachstehend beschriebene Methode ausgearbeitet, die die Ausscheidung von chemisch-reiner Erukasäure gestattet. Sie dürfte auch für die präparative Gewinnung jener Säure aus den Ölen der Cruciferen, insbesondere des Rüböles, besser geeignet sein, als die bis jetzt üblichen Verfahren, bei denen nach D. Holde und C. Wilke[3] meist Präparate erhalten werden, die Beimengungen von gesättigten Fettsäuren enthalten. Es sei noch darauf hingewiesen, das die hier angewandte Methode vor dem von D.Holde und C. Wilke ausgearbeiteten Verfahren der Reinabscheidung der Erukasäure aus einem vorgereinigten Produkt durch fraktionierte Fällung mittels Lithiumacetat insofern wesentliche Vorteile besitzt, als sie weniger umständlich und kostspielig ist und gleichzeitig bessere Ausbeuten liefert.

---

[1] Journ. of the Americ. Chem. Soc. **45**, 113 (1923).
[2] Journ. of the Americ. Chem. Soc. **48**, 968 (1926).
[3] Zeitschrift für angewandte Chemie **35**, 105, 187, 289 (1922).

Tabelle 6.

Löslichkeit der Magnesiumsalze von Erukasäure, Stearinsäure und Lignocerinsäure in Äthylalkohol-Wassergemischen.

Konzentration des Alkoh.-Wassergem. Gewichtsproz.	Dichte des Alkohol- Wassergem. d. $^{25}/_{4}$	Gelöste Mengen des fettsauren Salzes	
		g in 100 ccm Lsgs.-mittel	g in 100 g Lsgs.-mittel
1	2	3	4
a. Magnesiumerukat[1]			
94,28	0,80176	0,323	0,420
88,38	0,81774	0,268	0,349
75,40	0,85038	0,179	0,240
65,82	0,87337	0,142	0,171
45,67	0,91941	0,019	0,020
28,37	0,95351	0,007	0,008
18,13	0,96904	0,004	0,005
Wasser	—	0,006	0,006
b. Magnes.-stearat[2]			
91,53	0,80953	0,006	0,007
86,16	0,82356	0,006	0,006
63,07	0,87783	0,006	0,005
c. Magnesiumoleat[2]			
86,16	0,82356	6,64	8,60
63,07	0,87783	3,89	4,60
d. Magn.-lignocerat[2]			
91,53	0,80953	0,005	0,006
63,07	0,87783	0,004	0,005

Beschreibung der Methode. 25 g kaltgepresstes, nicht raffiniertes Rüböl deutscher Herkunft werden wie üblich in der Hitze verseift. Nach der Verseifung treibt man unter Durchleiten von reinem Kohlendioxyd den Alkohol ab. Die Alkaliseifen werden mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Die Fettsäureätherlösung wird

[1] A.W. Thomas und M. Mattikow, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 968 (1926)

[2] A. W. Thomas und Chai-Lan-Yu, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 113 (1923).

mit Wasser neutral gewaschen und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert den Äther unter Durchleiten von Kohlendioxyd ab.

Die auf diese Weise gewonnenen trockenen Fettsäuren (23 bis 24 g) löst man in 200 ccm 95 prozentigem Alkohol und fällt heiss mit einer Lösung von 0,4 bis 0,5 g Bleiacetat in 200 ccm 95 prozentigem Alkohol. Der freie Raum des Glases wird mit Kohlendioxyd gefüllt. Man lässt bei 10 bis 15° C gut verschlossen über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle, deren Jodzahl zwischen 61 und 65 schwankt, werden abgesaugt; sie enthalten die gesättigten Fettsäuren und Erukasäure. Das Filtrat dient zur Gewinnung der reinen Erukasäure.

Abscheidung der Erukasäure. Das von den gesättigten Fettsäuren befreite, alkoholische Filtrat der Rübölfettsäuren wird unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit halbnormaler wässriger Kalilauge bis zur schwachen Rotfärbung neutralisiert. Hierzu sind etwa 150 ccm Lauge erforderlich. Man setzt zur Seifenlösung weiterhin so viel warmes destilliertes Wasser, bis insgesamt einschlieslich des Wassers vom Laugenzusatz 200 ccm Wasser zugegeben sind. Die Fällung erfolgt bei Zimmertemperatur mit einer klaren Lösung von 65 g Magnesiumacetat in 100 ccm Wasser und 200 ccm 95prozentigem Alkohol. Nun vereinigt man die beiden Lösungen, indem man die Magnesiumacetatlösung aus einem Scheidetrichter in dünnem Strahl zur Seifenlösung fliessen lässt. Die Vereinigung soll in etwa 15 bis 20 Minuten beendigt sein. Während der Fällung ist dauernd zu rühren, damit sich das ausfallende Magnesiumerukat nicht an den Wandungen des Glases festsetzt. Der Niederschlag soll in kleinen Flocken frei schweben. Es darf insbesondere nicht zur Klumpen- oder Schmierenbildung kommen.

Die Reaktionsflüssigkeit lässt man nach öfterem Umrühren über Nacht gut verschlossen bei etwa 15° C stehen. Der Niederschlag wird abgenutscht und 3 bis 4 mal mit je 50 ccm 80 prozentigem Alkohol gewaschen. Es wurden auf diese Weise aus 25 g Rüböl 13 bis 14 g rohes Magnesiumerukat gewonnen, das von den Lipochromen des Rüböls schwach gelblich gefärbt war. Aus dem Salz setzt man in üblicher Weise die Erukasäure in Freiheit. Man erhält sie so als schwach gelbliche salbenartige Masse. Durch Umkristallisieren aus bei Zimmertemperatur gesättigter alkoholischer Lösung, fällt die reine Säure in weissen seidenglänzenden Nadeln aus. Die Menge der nach diesem Verfahren aus dem Rüböl gewonnenen chemisch reinen Erukasäure betrug 7 bis 8 g, entsprechend rund 30%. Nachstehend sind die Kennzahlen des so gewonnenen reinen Produktes angegeben.

Schmelzpunkt: 33,8 bis 34,1° C.
Molekulargewicht im Mittel: 337,8.

a) 0,6026 g Erukasäure verbrauchen 0,1002 g KOH Molekulargewicht 337,4.

b) 1,3950 g Erukasäure verbrauchen 0,2314 g KOH Molekulargewicht 338,2.

Molekulargewicht gefunden: 337,8.
Molekulargewicht berechnet: 338,3.
Jodzahl im Mittel: 74,9.

a) 0,2550 g Erukasäure verbrauchen 0,1917 g Jod.
Jodzahl: 75,2.

b) 0,4735 g Erukasäure verbrauchen 0,3528 g Jod.
Jodzahl: 74,5.

Jodzahl gefunden: 74,9.
Jodzahl berechnet: 75,1.

Die vorstehend beschriebene Methode, die sich bei präparativen Arbeiten bewährt hat, wurde bei der an späterer Stelle dieser Arbeit angegebenen quantitativen Analyse der Rübölfettsäuren benutzt.

4. Qualitative und quantitative Analyse der flüssigen Fettsäuren (3. Fraktion).

Um einen Einblick in die qualitative und quantitative Zusammensetzung der von den gesättigten Fettsäuren und der Hauptmenge der Erukasäure befreiten Rübölfettsäure zu gewinnen, wurden eine Reihe von kennzeichnenden analytischen Reaktionen ausgeführt, über deren Ergebnisse nachstehend berichtet wird. Dies war insofern notwendig, als die Meinungen über die Art der in Betracht kommenden Fettsäuren noch auseinandergehen.

a. Bromierung.

Die zweifach ungesättigte Linolsäure und die dreifach ungesättigte Linolensäure treten in isomeren Formen auf, ohne dass man über die konstitutionellen Unterschiede bis heute etwas sicheres aussagen kann. Man hat diese Isomerie vielfach bestritten unter Hinweis darauf, dass bei der Anlagerung von Brom, von Hydroxylgruppen usw. in der Linolsäure 4, in der Linolensäure 6 Kohlenstoffatome asymetrisch werden. Gegen diese Anschauung ist aber ins Feld zu führen, dass man z. B. aus gewissen Ölen nur eine bestimmte Tetrabromstearinsäure isolieren kann, während andere Öle unter denselben Versuchsbedingungen

Bromide von verschiedener Löslichkeit und verschiedenem Schmelzpunkt liefern. Analoges gilt auch für die Linolensäure.

Demgemäss unterscheidet man heute eine α-Linolsäure (Schmelzpunkt des Bromides 114° C) und eine β-Linolsäure (Schmelzpunkt des Bromides 57 bis 58° C). Von der Linolensäure kennt man eine α-Form (Schmelzpunkt des Bromides 179° C), eine β-Form (Bromid flüssig) und eine γ-Form (Schmelzpunkt des Bromides 195 bis 196° C). Es sei noch erwähnt, dass auch die entsprechenden Tetra- bez. Hexaoxysäuren sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden.

Nach den bisherigen Untersuchungen finden sich in Ölen, die Linol- und Linolensäure enthalten, immer die α-Formen, ohne dass damit zwangsläufig das Vorkommen der Isomeren verbunden ist. Letztere hat man bisher vielmehr nur in gewissen Naturprodukten nachgewiesen. So findet sich z. B. die β-Linolsäure im Leinöl[1], Önotheraöl[2], Walnussöl[3], Sonnenblumenöl[4], die β-Linolensäure im Leinöl, Walnussöl, Perillaöl[5]. Das Vorkommen der γ-Linolensäure ist bis jetzt auf das Önotheraöl[2] beschränkt.

Bei der Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Rüböles musste diesen Isomerieverhältnissen Rechnung getragen werden.

Gemische flüssiger Fettsäuren, die α-Linolsäure und α-Linolensäure enthalten, können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer sogn. Tetra- und Hexabromide in Äther bez. Petroläther getrennt werden, da das Tetrabromid in Äther leicht, in Petroläther schwer löslich, während das Hexabromid in diesen beiden Lösungsmitteln schwer löslich ist. In dieser Richtung angestellte Versuche, die nachstehend genauer beschrieben sind, haben die Anwesenheit von α-Linol- und α-Linolensäure in den flüssigen Rübölfettsäuren ergeben. Es wurde ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 114° C und ein Hexabromid vom Schmelzpunkt 176,5° C isoliert.

Mittels der Methode der Bromierung können ferner neben den α-Formen die Isomeren der Linol- und Linolensäure erkannt werden, da ihre Bromide in Äther und in Petroläther löslich sind. Der Nachweis dieser isomeren Formen kann folgendermassen erbracht werden. Unter den von A. Eibner und H. Muggenthaler[6]

---

[1] F. Bedford, Dissertation Halle 1906 und K. Schmidinger, Dissertation Halle 1923.
[2] A. Heiduschka, und K. Lüft, Archiv der Pharmazie **257**, 33 (1919).
[3] H. Wick, Dissertation München 1922.
[4] L. Barensfeld, Dissertation München 1921.
[5] A. Schönemann, Dissertation München 1924.
[6] Farbenzeitung **18**, 131 (1911/12).

angegebenen Versuchsbedingungen lassen sich aus den flüssigen Rübölfettsäuren die Bromide der α-Linol- und α-Linolensäure annähernd vollständig abscheiden. Im Filtrat verbleiben sonach die Bromide der Öl- und der Erukasäure, deren Bromgehalt 36,18% bez. 32,36% beträgt. Bei dem später beschriebenen Versuch wurde der Bromgehalt des hier in Betracht kommenden Gemisches der flüssigen Rübölfettsäuren aber zu 40,33% gefunden. Daraus geht hervor, dass Bromide von Fettsäuren vorhanden waren, die höher ungesättigt sind als Öl- und Erukasäure.

Gegen diesen Schluss könnte eingewendet werden, dass erhebliche Mengen von α-Tetrabromstearinsäure in Lösung geblieben sind. Dies dürfte aber nicht zutreffen. Nach E. Wheeler-Hill[1] verbleiben bei Fällung der Linolsäure mit Brom aus einem Gemisch dieser Säure mit Ölsäure in petrolätherischer Lösung nur 0,46% Linolsäure gelöst, eine Menge, die nicht hinreicht, um den Bromgehalt des Ölsäuredibromids bez. des Erukasäuredibromids auf 40,33% zu erhöhen. Auch die Bildung von Substitutionsprodukten der Fettsäuren mit Brom dürfte jenen hohen Bromgehalt nicht verursacht haben, da sie nach K. Hazura[2], O. Hehner[3], K. Farnsteiner[4], und anderen nur in sehr geringem Masse erfolgt und deshalb nicht berücksichtigt zu werden braucht. Ebenso können die sich aus Brom und Petroläther sonst bildenden bromhaltigen Produkte den erhöhten Bromgehalt nicht vorgetäuscht haben, da bei der Durchführung der nachstehend beschriebenen Versuche nicht in petrolätherischer Lösung bromiert wurde, sondern in diesem Lösungsmittel jeweils nur die in ätherischer Lösung hergestellten Bromide nach Entfernung des Bromüberschusses weiter verarbeitet wurden. Ein unmittelbarer Beweis für die Anwesenheit von β-Linolsäure und β-Linolensäure ergab sich folgendermassen. Nach E. Erdmann und F. Bedford,[5] A. Rollett[6] und anderen Autoren[7] erleiden die in Äther bezw. in Petroläther löslichen β-Formen der Bromide der Linol- und Linolensäure beim Entbromen und der nachfolgenden Wiederbromierung eine teilweise Isomerisation, die zur Bildung der α-Formen führt. In dieser Richtung angestellte Versuche, die nachstehend genauer

[1] Beitrag zur Kenntnis des Haferöles, Dissertation Universität München 1925.
[2] Monatshefte für Chemie **8**, 262 (1887).
[3] Analyst. **20**, 50 (1895).
[4] Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 1 (1899).
[5] Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft **42**, 1324, 1334 (1909).; Zeitschrift f. Pharm. Chem. **69**, 77 (1910); **74**, 179 (1911).
[6] Zeitschrift für physiologische Chemie **62**, 410 (1909) ;**70**, 404 (1911).
[7] S. a. Takahashi, Jour. Tokyo Chem. Soc. **40**, 233 (1919).

beschrieben sind, ergaben die Anwesenheit von β-Linol- sowie von β-Linolensäure in den Rübölfettsäuren.

Was die Menge der in den flüssigen Rübölfettsäuren enthaltenen Linolsäure anlangt, so ist die experimentelle Bestimmung der α-Form nur angenähert möglich. Um die Ausfällung des α-Tetrabromides vollständig zu gestalten, müssen tiefe Temperaturen (—15 bis —18°C) angewendet werden, wobei gleichzeitig auch Erukasäuredibromid mit in den Niederschlag geht. (Vergl. den nachstehend ausgeführten Versuch.) Gleiches gilt für die β-Linolsäure.

Die Abscheidung der α-Linolensäure als α-Hexabromid ist nach A. Eibner und H. Muggenthaler vollständig. Es wurden in den Rübölfettsäuren nach dieser Methode 2,4% α-Linolensäure gefunden. Ein Anhaltspunkt über die Menge der anwesenden β-Linolensäure ergab sich beim Entbromen und dem nachfolgenden Wiederbromieren der von α-Linolensäure befreiten Bromide der Röbölfettsäuren. Dabei fiel wieder Hexabromid aus und zwar in einer Menge von 0,78% bezogen auf Linolensäure. Eine nochmalige Wiederholung des Verfahrens lieferte wieder eine geringe Menge des Hexabromides (0,39% bezogen auf Linolensäure), sodass insgesamt 3,61% Linolensäure festgestellt waren. Dieser Betrag ist aber wahrscheinlich noch um ein geringes zu niedrig, da wegen der Unvollständigkeit der Isomerisierung beim Entbromen noch eine allerdings nur sehr geringe β-Linolensäuremenge sich der Fällung entzogen haben kann.

Beschreibung der Versuche. Aus 92,420 g Gesamtfettsäuren wurde nach Entfernung der gesättigten und eines grossen Teiles der einfach ungesättigten Fettsäuren eine dritte Fraktion abgeschieden, die neben wenig Erukasäure und Ölsäure die Gesamtmenge der höher ungesättigten Fettsäuren des Rüböls enthielt. Das Gewicht dieser Fraktion betrug 28,323 g. Diese wurden in einem Erlenmeyer in 250 ccm wasserfreiem Äther gelöst und in einer Kältemischung auf —14° abgekühlt. Hierauf erfolgte die Bromierung, indem aus einer Bürette mit feiner Ausflussöffnung unter öfterem Schütteln und dauerndem Kühlen tropfenweise Brom zugesetzt wurde, bis die Lösung Bromfarbe angenommen hatte. Nach dreistündigem Stehen in der Kältemischung war eine erhebliche Menge Bromid ausgefallen. Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch einen Büchner-Trichter vorsichtig abgegossen war, der von einer Kältemischung von —15° umgeben war, wurden die im Kolben verbliebenen Kristalle mit 5 ccm gekühltem Äther aufgeschlemmt und auf den Trichter gebracht. Durch dreimaliges Waschen mit je 5 ccm gekühltem Äther

und nachfolgendes scharfes Absaugen waren die Kristalle weiss geworden mit einem leichten Stich ins Gelbe. Nach Entfernung des Kältemantels wurden die Bromierungsprodukte unter Durchsaugen von Luft von Äther befreit und in einem Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstante getrocknet. Das Gewicht der auf diese Weise erhaltenen α-Hexabromlinolensäure betrug 6,173 g. Dies entspricht 2,2667 g Linolensäure = 2,45% bezogen auf die Gesamtfettsäuren des Rüböls. Das Bromid hatte einen Schmelzpunkt von 176,5° und entsprach somit den Angaben der Literatur.

Aus der ätherischen Lösung der Mutterlauge wurde unter Durchleiten von getrockneter Luft, ohne zu erwärmen, der Äther abgedunstet. Dies war notwendig, da sich im Verlauf dieser Arbeit gezeigt hatte, dass bei erhöhter Temperatur eine Zersetzung der Bromide einsetzt, was sich in der auftretenden Bräunung zu erkennen gibt. Es hinterblieb eine dickflüssige, teilweise körnige Masse von brauner Farbe. Nach dreitägigem Evakuieren war der Rückstand hellgelb geworden, das überschüssige Brom also weitgehend entfernt.

Dieser von α-Linolensäure quantitativ befreite Rückstand wurde mit 200 ccm Petroläther (Siedepunkt 30 bis 55°C) auf dem Wasserbad bei 35° unter Anwendung eines Rückflusskühlers etwa 20 Minuten lang erwärmt. Ein erheblicher Teil der Bromide ging in Lösung. Durch Abkühlung während zwei Stunden auf —10°C erfolgte wiederum Fällung. Der Niederschlag wurde in einem Kältetrichter in derselben Weise wie die α-Hexabromlinolensäure abfiltriert, mit dreimal je 10 ccm gekühltem Petroläther aufgeschlemmt und gewaschen. Nach dem Trocknen war er weiss mit einem Stich ins Gelbe; sein Schmelzpunkt lag bei 108° (reines Tetrabromid Schmelzpunkt 114°). Es handelte sich demnach um eine nahezu reine α-Tetrabromlinolsäure, der als Verunreinigung, wie weiter unten gezeigt werden wird, vor allem Erukasäuredibromid beigemischt war. Letzteres ist im Petroläther bei tiefer Temperatur ziemlich schwer löslich. Die Menge der annähernd reinen α-Tetrabromlinolsäure betrug 10,723 g. Dies entspricht 5,0097 g α-Linolsäure = 5,43% α-Linolsäure, bezogen auf die Gesamtfettsäuren.

Um das Bromid rein zu erhalten, wurde die Gesamtmenge des eben beschriebenen Rohproduktes in siedendem Petroläther gelöst, die Lösung mit Tierkohle versetzt und filtriert. Beim Abkühlen kristallisierte die Säure in rein weissen Nestern aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 114,0°C.

Eine Bromgehaltsbestimmung nach Carius dieses bei 114°

schmelzenden Produktes lieferte, bezogen auf Tetrabromlinolsäure, gut übereinstimmende Werte.

a. 0,2038 g Substanz ergaben 0,2559 g AgBr = 53,31 % Br
b. 0,2240 g Substanz ergaben 0,2809 g AgBr = 53,37 % Br

Bromgehalt des vorliegenden α-Tetrabromids gefunden im Mittel 53,34 %, berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$: 53,33 %.

Zur weiteren Untersuchung des Filtrats, das nach Entfernung der α-Tetrabromlinolsäure hinterblieb, wurde diese petrolätherische Lösung ohne Verlust aus der Saugflasche in einen Rundkolben übergeführt und der Petroläther durch Überleiten von trockener Luft verdunstet. Um auch die letzten Reste überschüssigen Broms aus der auf diese Weise erhaltenen schwachgelben zähflüssigen Masse zu entfernen, wurden die Bromide in Äther gelöst, quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt und mehrmals mit einer 2prozentigen Sodalösung ausgeschüttelt. Die dabei entstandenen sich nur schwer trennenden Emulsionen wurden durch Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure beseitigt. Die ätherische Lösung der auf diese Weise vom überschüssigen Brom befreiten, wie üblich mineralsäurefrei gewaschenen und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten Bromide wurde durch Abdunsten und mehrtägiges Evakuieren vom Äther befreit. Die zähflüssige Masse war jetzt nahezu farblos. Auf Grund der früheren schon erwähnten Untersuchungen war die Anwesenheit von Erukasäuredibromid und von Ölsäuredibromid zu erwarten. Eine Entscheidung ergab die Bestimmung des Bromgehaltes des vorliegenden Produktes; dieser müsste unter der Annahme, dass sonst keine höher ungesättigten Fettsäuren mehr vorhanden sind, einen Wert zwischen 32,26 % (Bromgehalt von Erukasäuredibromid) und 36,18 % (Bromgehalt von Ölsäuredibromid) liefern. Die nach Carius ausgeführte Gehaltsbestimmung ergab jedoch im Mittel 42,02 %.

a. 0,1857 g Substanz lieferten 0,1836 g AgBr = 42,07 % Br
b. 0,1674 g Substanz lieferten 0,1651 g AgBr = 41,97 % Br

Die Entbromung. Das Gemisch der Bromide mit einem Bromgehalt von 42,02 % wurde nach F. Bedford mit geraspeltem Zink und Alkohol in neutraler Lösung entbromt. Die dabei erhaltenen bromfreien Fettsäuren wurden in Äther erneut gelöst, dergestalt, dass die Lösung in Bezug auf Bromid 10prozentig war, und dann wiederum in der üblichen Weise bromiert. Hierbei schieden sich geringe Mengen von schwach gelblich gefärbten Kristallen ab, die nach der Filtration, Waschung mit gekühltem Äther und Trocknung 1,96 g wogen und einen Schmelzpunkt von 176 °C besassen. Es waren also auf diese Weise 0,7212 g einer

isomeren Linolensäure abgeschieden worden, die man als β-Linolensäure bezeichnet. Bezogen auf die angewandten 92,420 g Gesamtfettsäuren entspricht dies 0,78 %.

Aus dem Filtrat wurden, wie bei der ersten Bromierung schon beschrieben ist, Äther und überschüssiges Brom entfernt und der Rückstand im Petroläther aufgenommen (Lösung in Bezug auf Bromid 35prozentig). Beim Abkühlen der klaren Lösung mittels einer Kältemischung (—18° C) schieden sich in ziemlich reichlicher Menge schwachgelbliche Kristalle ab, die 4,160 g wogen. Dies entspricht 1,9435 g oder 2,10 % β-Linolsäure, bezogen auf die Gesamtfettsäuren des Rüböls. Die Kristalle hatten nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 140° C.

Das nach dieser Behandlung hinterbliebene Filtrat wurde wiederum von Petroläther und den letzten Spuren von beigemengtem Brom befreit und in der restierenden, zähflüssigen, leicht bräunlich gefärbten Masse erneut der Gehalt an Brom ermittelt. Gegenüber der ersten Untersuchung hatte er, wie vorauszusehen war, um ein geringes abgenommen. Es wurden 40,33 % Brom darin festgestellt.

0,310 g Bromid lieferten 0,2938 g AgBr = 40,33 % Brom.

Das petrolätherische Filtrat von der eben beschriebenen zweiten Bromierung wurde wiederum nach F. Bedford entbromt und dann zum drittenmale in ätherischer Lösung bromiert. Hierbei schieden sich nochmals 0,9820 g Hexabromid (Schmelzpunkt 175° C) entsprechend 0,3606 g Linolensäure ab. Es hatten sich also bei dieser Operation weitere 0,39 % β-Linolensäure, bezogen auf die Gesamtfettsäuren in die α-Form umgelagert.

Weitere Bromierungen wurden nicht ausgeführt, da solche Versuche im Hinblick auf die bei der dritten Bromierung erhaltene geringe Menge an Hexabromid wenig aussichtsreich erschienen. Hierzu kam, dass, wie die relativ hohe Ausbeute an Tetrabromid lehrte, die Menge an isomerer Linolsäure gegenüber derjenigen der Linolensäure überwiegt und dadurch der früher festgestellte, verhältnismässig hohe Bromgehalt (Anwesenheit von β-Linolsäure) seine Erklärung findet.

Bei der dreimaligen Bromierung konnten somit insgesamt 3,61 % Linolensäure einschliesslich β-Linolensäure (2,44 % + 0,78 % + 0,39 %) ermittelt werden. Es muss dabei die Möglichkeit offen gelassen werden, dass sich infolge der unvollständigen Isomerisierung noch allerdings nur geringe Mengen β-Linolensäure dem Nachweis entzogen haben.

Löslichkeit von Erukasäuredibromid in Petroläther. 2,582 g reine Erukasäure (Jodzahl 75,20, Molekulargewicht 337,3

Schmelzpunkt 33,8° C) wurden in 60 ccm Petroläther bei Zimmertemperatur gelöst; die Lösung in Eiskochsalzmischung gestellt und tropfenweise bromiert, bis eine schwache bleibende Gelbfärbung den Überschuss von Brom anzeigte. Nach 4stündigem Stehen in der Kältemischung hatte sich ein erheblicher Niederschlag abgeschieden, der filtriert und im Vakuum getrocknet rein weisse warzenförmige Flocken vom Schmelzpunkt 41,5° ergab. Er wog 1,81 g. R. Otto[1] gibt als Schmelzpunkt der Bromerukasäure 42 bis 43° C an.

b. Oxydation nach K. Hazura[2].

Ähnlich wie Gemische ungesättigter Fettsäuren infolge des verschiedenen Verhaltens ihrer Bromadditionsprodukte analysiert werden können, so kann man hierzu auch die von K. Hazura ausgearbeitete Methode der vorsichtigen Oxydation mittels Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung heranziehen. Es entstehen dabei für die verschiedenen ungesättigten Fettsäuren charakteristischen Oxyfettsäuren, die insbesondere durch ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln sowie durch ihre Schmelzpunkte unterschieden werden können.

Beschreibung der Versuche. Aus 22,982 g Gesamtfettsäuren des Rüböls liessen sich 12,214 g flüssige Fettsäuren abscheiden, die von den gesättigten Säuren sowie von der Hauptmenge der Erukasäure frei waren. Diese 12,214 g wurden mit etwa 10 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,27 abgesättigt und die Kaliseife in 700 ccm ausgekochtem Wasser gelöst. Die Oxydation erfolgte, indem man in diese Seifenlösung unter stetem Umrühren und unter Kühlung auf 10° C 700 ccm einer $1^1/_2$prozentigen Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahl einfliessen liess. Nachdem die Lösung 10 Minuten gestanden hatte, wurde solange Schwefeldioxyd, aus Natriumsulfit und Schwefelsäure hergestellt, eingeleitet, bis der bei der Oxydation ausgeschiedene Braunstein völlig gelöst, der sich bildende voluminöse Niederschlag rein weiss war und das Gemisch sauer reagierte. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf eine Tonplatte gestrichen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Gewicht des Gemisches der rein weissen Oxydationsprodukte betrug 10,5 g. Das Filtrat, das wasserlösliche Oxydationsprodukte enthalten konnte, wurde vorerst zurückgestellt.

---

[1] Ann. Chemie u. Pharm. **135**, 226 (1865).

[2] Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften Wien 93 II (1886); 95 II (1887); 97 II b (1888); 98 II (1889).

Um die 10,5 g wasserunlöslichen Oxyfettsäuren von den nicht oxydierten Fettsäuren sowie von den sekundären Oxydationsprodukten zu reinigen, wurden sie mit Seesand vermischt und nach H. Matthes und L. Rath[1] im Soxhletapparat mit Petroläther vom Siedepunkt 30 bis 50° C erschöpfend extrahiert. Dabei hatte sich nur eine geringe Menge gelöst, die nach dem Abdunsten des Petroläthers als ein gelblicher Rückstand von öliger Konsistenz hinterblieb. Näheres über die Art dieses Produktes wurde nicht ermittelt. Zur Gewinnung der ätherlöslichen Oxyfettsäuren wurde das vorgereinigte Gemisch von Oxydationsprodukten im Soxhletapparat 6 mal mit je 100 ccm wasserfreiem Äther behandelt. Jede Extraktion dauerte 4 bis 5 Stunden; bei der 6. ging nichts mehr in Lösung. Der Rückstand, der nach dem Verdunsten des Äthers der fünf vereinigten Extrakte hinterblieb, wurde aus Alkohol umkristallisiert und dann der Schmelzpunkt bestimmt. Dieser war nicht scharf; er lag bei verschiedenen Versuchen zwischen 122,5 und 126,5° C, was auf das Vorliegen eines Stoffgemisches hindeutete. Hierfür kamen als Komponenten vor allem Dioxybehen- und Dioxystearinsäre in Betracht. Von der Elementaranalyse war kein eindeutiger Aufschluss zu erwarten, da der Kohlenstoffgehalt von Dioxybehensäure 70,97 %, von Dioxystearinsäure 68,29 % und die entsprechenden Werte für den Gehalt an Wasserstoff 11,83 % bezw. 11,47 % betragen. Ein annähernder Einblick in die qualitative Zusammensetzung des Gemisches liess sich dagegen aus dem Schmelzdiagramm eines Gemenges von reiner Dioxybehensäure (Schmelzpunkt 127,5°) und reiner Dioxystearinsäure (Schmelzpunkt 131,0°) gewinnen. Darnach stellte der vorliegende Ätherextrakt ein Gemisch dieser beiden Oxysäuren dar, d. h. es mussten ursprünglich Erukasäure und Ölsäure vorgelegen haben. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung wurden nicht unternommen, da der Nachweis der zuletzt genannten beiden Säuren, wie später gezeigt wird, eindeutig in anderer Weise erbracht werden konnte.

Der Rückstand in der Extraktionshülse des Soxhletapparates, der etwa 1 g wog, wurde 8 mal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht und die heisse, wässerige Lösung durch einen Heisswassertrichter filtriert. Beim Abkühlen flockte ein weisser Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abfiltriert und anschliessend aus Alkohol umkristallisiert wurde. Er hatte einen Schmelzpunkt von 169,5° C. Dieser sowie der Befund der Elementaranalyse wiesen eindeutig auf das Vorliegen von Sativinsäure hin, womit auch nach dieser Methode die Anwesenheit von Linolsäure im Rüböl erwiesen worden war.

[1] Archiv f. Pharm. **252**, 699 (1914)

$C_{18}H_{36}O_6$, berechnet C = 62,02%, H = 10,42%
gefunden C = 61,66%, H = 10,56%.

Die schon durch Bromierung nachgewiesene Linolensäure musste als wasserlösliche Linusinsäure (Hexaoxystearinsäure) in der zurückgestellten schwefligsauren Lösung enthalten sein. Sie konnte darin aber nicht nachgewiesen werden; dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass in den Rübölfettsäuren nur etwa 3,6% Linolensäure vorliegen und bei dem hier beschriebenen Versuch, bei dem erhebliche Verluste auftreten, nur 22,892 g Gesamtfettsäuren in Angriff genommen worden waren.

c. Elaidinierung.

Unter Elaidinierung versteht man bekanntlich die durch verschiedene Agentien, insbesondere durch salpetrige Säure, hervorgerufene Umlagerung einfach ungesättigter Fettsäuren bezw. ihrer Glyzeride in isomere Formen mit höherem Schmelzpunkt und geringerer Löslichkeit. Dabei entstehen aus der flüssigen Hypogäasäure, die bei 39° schmelzende Gaidinsäure, aus der flüssigen Oelsäure die bei 44° schmelzende Elaidinsäure und aus der festen bei 34° schmelzenden Erukasäure die bei 60° schmelzende Brassidinsäure. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren bezw. ihre Glyceride lassen sich nicht umlagern, abgesehen von der dreifach ungesättigten α-Eläostearinsäure bezw. ihrer Glyceride, bei denen durch Belichten, durch Destillation des Esters oder durch Erwärmen mit geringen Mengen Schwefel oder Jod (etwa 1 Promille) eine Isomerisierung unter Bildung der bei 71° schmelzenden β-Eläostearinsäure eintritt.

Es wurde versucht, mit Hilfe dieser schon im Jahre 1819 von Poutet entdeckten Elaidinreaktion den analytischen Nachweis der Ölsäure in den Rübölfettsäuren zu führen. Dabei ergab sich aber, dass das entstandene Gemisch der elaidinierten Säuren, wie die nachstehende Tabelle 7 zeigt, durch fraktionierte Kristallisation und Ermittlung des Molekulargewichtes wohl eindeutig Brassidinsäure erkennen liess, dass aber der Nachweis von Elaidinsäure nicht zu führen war. Die Jodzahl des bei der Elaidinierung gewonnenen Produktes wurde zu 73,9 ermittelt. Dies dürfte darauf hinweisen, dass sich die Isomerisierung vor allem auf die Erukasäure erstreckt hatte.

Beschreibung der Versuche. Es wurden 100 g der von den gesättigten Fettsäuren befreiten Rübölfettsäuren nach dem von A. Heiduschka und S. Felser[1] angegebenen Verfahren elaidi-

[1] Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 38, 241 (1919).

niert; (ein zweiter Versuch erfolgte mit 40 g Fettsäuren, bei denen durch Abscheidung der gesättigten Säuren und einer grösseren Menge Erukasäure zunächst eine Anreicherung an Ölsäure stattgefunden hatte). Die abgeschiedenen rohen elaidinierten Säuren wurden mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Eisessig fielen rein weisse, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 60 bez. 60,5° aus. Die Jodzahl betrug 73,9.

0,1884g Substanz addierten 0,1392 g Jod. Jodzahl 73,9.

Die fraktionierte Kristallisation aus Eisessig führte zu fünf Fraktionen, von denen in der nachstehenden Tabelle 7 Menge, Schmelzpunkt und mittleres Molekulargewicht zusammengestellt sind.

Tabelle 7.

Fraktionierte Kristallisation der von den gesättigten Fettsäuren befreiten und hierauf elaidinierten Rüböl fettsäuren.

(Lösungsmittel Eisessig.)

Fraktion	Menge der Fraktion g	Temperatur d. Kristallisation °C	Schmelzpunkt d. Fettsäuren °C	Mittleres Molekulargewicht
1	2	3	4	5
I	8	35	63,5	338,4
II	10	18	60,5	331,2
III	0,5	8	55,5	331,4
IV	0,5	—10	53,0	330,0
V	0,2	Rückst. n. d. Verdunsten des Lösungsmittels	34,0	310,1

d. Isolierung der Ölsäure nach A. Grabner[1].

Die bisherigen Versuche hatten die Anwesenheit der Ölsäure im Rüböl noch nicht einwandfrei erkennen lassen. Infolgedessen wurde der Nachweis nach dem von A. Grabner angegebenen Arbeitsverfahren geführt. Dabei ergab sich eine Fettsäure, deren Molekulargewicht von 282,2, sowie deren Jodzahl von 85,9 eindeutig auf Ölsäure hinwiesen.

[1] Monatshefte für Chemie **42**, 287 (1921).

Beschreibung der Versuche. 100 g Rüböl wurden mit 400 ccm 10prozentiger alkoholischer Kalilauge verseift, die Fettsäuren aus den Kaliseifen mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasser gewaschen. Nach Zusatz einer Lösung von 20 g Zinkacetat in 250 ccm Alkohol zu der alkoholischen Lösung dieser Fettsäuren trat bei Zimmertemperatur eine Fällung ein, die nach 24stündigem Stehen abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Aus den oberflächlich mit Filtrierpapier getrockneten Zinkseifen liessen sich durch zweimalige Extraktion mittels je 500 ccm Äther (Extraktionszeit je 24 Stunden) bei Zimmertemperatur Auszüge gewinnen, die vereinigt und auf ein kleines Volumen eingedampft bei der Fällung mit Alkohol einen Niederschlag ergaben. Letzterer wurde neuerdings mit Äther unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol (um bei der Filtration ein klares Filtrat zu erhalten) kalt extrahiert, wobei etwas Unlösliches zurückblieb. Aus dem Verdunstungsrückstand dieses zweiten Ätherauszuges wurde nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol durch Erhitzen mit Weinsäure die Fettsäure in Freiheit gesetzt. Ihr Molekulargewicht betrug 282,2, ihre Jodzahl 85,9.

0,3101 g Fettsäuren verbrauchten 0,0617 g KOH.
Molekulargewicht gefunden 282,2.
Berechnet für Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) 282,25.
0,1703 g Fettsäuren addierten 0,1463 g Jod.
Jodzahl gefunden 85,92.
Berechnet für Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) 89,93.

IV. Zusammensetzung der Fettsäuren des Rüböles.

Da auf experimentellem Wege die quantitative Zusammensetzung der Fettsäuren des Rüböles infolge der früher eingehend dargelegten Schwierigkeiten nicht möglich war, wurde diese Aufgabe auf mittelbarem Wege rechnerisch in der schon früher angegebenen Weise gelöst. Die Rechnung stellt sich folgendermassen:

1. Fraktion: Aus 27,220 g Rüböl wurden in üblicher Weise 26,1510 g freie Gesamtfettsäuren quantitativ dargestellt. Daraus konnte durch Fällung mit 0,667 g Bleiacetat in alkoholischer Lösung eine erste Fraktion gewonnen werden, deren Fettsäuren 1,1010 g wogen. Sie enthielt die Gesamtmenge der gesättigten Fettsäuren (in der Hauptsache Behensäure) und als ungesättigte die Erukasäure. Die Jodzahl des Gemisches betrug 60,90. Darnach liegen 18,85% gesättigte Fettsäuren und 81,15% Erukasäure in der ersten Fraktion vor. Dies entspricht 0,2075 g gesättigten Fettsäuren und 0,8935 g Erukasäure.

Gehalt an gesättigten Fettsäuren bezogen auf die Rübölfettsäuren 0,79 %.

Gehalt an Erukasäure in der ersten Fraktion bezogen auf die Rübölfettsäuren 3,42 %.

2. Fraktion: Aus dem Filtrat der ersten Fraktion wurde mit Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung Magnesiumerukat abgeschieden, daraus die Erukasäure in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Mutterlauge davon wurde in der dritten Fraktion mit weiter verarbeitet. Das Gewicht der so gewonnenen reinen Erukasäure betrug 6,1315 g.

Gehalt an Erukasäure in der zweiten Fraktion bezogen auf die Rübölfettsäuren 23,45 %.

3. Fraktion: Nach Ausfällung von Erukasäure aus der zweiten Fraktion waren insgesamt 18,9185 g Fettsäuren vorhanden. Ihre Jodzahl betrug 109,2, das mittlere Molekulargewicht 294,1. Nimmt man, wie früher ausführlich dargetan wurde, den Gehalt der Rübölfettsäuren an Linolensäure zu 3,61 % an, d. h. in der dritten Fraktion zu 5 %, dann lassen sich die anderen in der 3. Fraktion enthaltenen Säuren nach folgendem Gleichungsschema errechnen.

$$x + y + z + u = 100 \qquad (1)$$

$$z = 5 \qquad (2)$$

$$\frac{75{,}03\,x}{100} + \frac{181{,}12\,y}{100} + \frac{273{,}7\,z}{100} + \frac{89{,}93\,u}{100} = 109{,}2 \qquad (3)$$

$$\frac{x}{338{,}34} + \frac{y}{280{,}25} + \frac{z}{278{,}24} + \frac{u}{282{,}25} = \frac{100}{294{,}1} \qquad (4)$$

Hierin bedeuten: x den Prozentgehalt an Erukasäure in der dritten Fraktion, y den Prozentgehalt an Linolsäure in der dritten Fraktion, z (= 5 %) den Prozentgehalt an Linolensäure in der dritten Fraktion und u den Prozentgehalt an Ölsäure in der dritten Fraktion.

Die Ausführung der Rechnung ergab:

$$x = 25{,}37\,\% \qquad y = 15{,}21\,\% \qquad u = 54{,}42\,\%$$

Bezogen auf die Gesamtfettsäuren des Rüböles wurden somit in der dritten Fraktion gefunden:

18,35 % Erukasäure	11,00 % Linolsäure
39,37 % Ölsäure	3,62 % Linolensäure

Aus den drei Fraktionen ergibt sich also die nachstehend angeführte Zusammensetzung der Fettsäuren des Rüböls:

Gesättigte Fettsäuren	0,79%
Erukasäure	45,20%
Ölsäure	39,37%
α-Linolsäure einschl. isomerer Linolsäure	11,00%
α-Linolens. einschl. isom. Linolensäure	3,62%

V. Die Zusammensetzung des Rüböles.

Unter Umrechnung der im vorhergehenden Abschnitt (IV) angegebenen Werte auf das natürliche Rüböl, dessen Glyzeringehalt an früherer Stelle zu 3,82% (berechnet als C_3H_2) und dessen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu 0,95% gefunden war, ergibt sich folgende Zusammensetzung des Rüböles:

Glycerin	3,82%
Unverseifbares	0,95%
Gesättigte Fetts.	0,76%
Erukasäure	43,45%
Ölsäure	37,83%
Linolsäure	10,57%
Linolensäure	3,48%
Sa.	100,86

VI. Analyse eines indischen Rüböles.

Als die vorliegende Untersuchung experimentell im wesentlichen abgeschlossen war, wurde uns eine Veröffentlichung von J. J. Sudborough, H. E. Watson und P. Ramaswami Ayyar[1] bekannt, die sich ebenfalls mit der Analyse des Rüböls befasst. Die genannten Autoren beschäftigen sich gemeinsam mit ihren Mitarbeitern mit verschiedenen Cruciferenölen. Hier interessieren nur die am Rüböl gewonnenen Ergebnisse.

Das in Gemeinschaft mit N. R. Damle untersuchte Rüböl war aus Kalkutta-Saat mit einer Ausbeute von 38% gewonnen worden. Es wurde mit Natriumhydroxyd entsäuert, die gebildeten Seifen entfernt, dann mit siedendem Wasser wiederholt gewaschen, durch Erwärmen auf 110° getrocknet und schiesslich durch eine Behandlung mit frisch geglühter Fullererde bei 70° geklärt. Das Öl zeigte

[1] Vegetable Oils containing Glycerides of erucic acid. Journal of the Indian Institute of Science **9a**, Part II, 25—70 (1926).

die hohe Acetylzahl von 31, die sich auf die Anwesenheit von Di- bezw. Monoglyceriden zurückführen liess. Es bleibt die Frage offen, ob diese Di- bezw. Monoglyceride zu den natürlichen Bestandteilen des Rüböls gehören oder ob sie erst durch sekundäre Vorgänge nachträglich gebildet worden sind. Die von uns bei dem untersuchten Rüböl deutscher Herkunft gefundene Hydroxylzahl von 15 legt die zuletzt genannte Vermutung nahe. Es wäre denkbar, dass die Di- oder Monoglyceride des von N. R. Damle bearbeiteten indischen Rüböles bei der Reinigung mit Alkali durch partielle Verseifung aus Triglyceriden entstanden sind.

Das Prinzip der von den indischen Forschern angewandten Untersuchungsmethodik stimmt weitgehend mit dem von uns benutzten Verfahren überein. Nach der Methode von E. Twitchell werden durch Fällung mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung die Rübölfettsäuren in zwei Fraktionen zerlegt. Die Ermittelung der Zusammensetzung des dabei erhaltenen flüssigen Gemisches von ungesättigten Fettsäuren, bestehend aus Ölsäure, Erukasäure Linolsäure und Linolensäure erfolgt durch Rechnung, indem mittleres Molekulargewicht, mittlere Jodzahl und der Gehalt dieser Fraktion an α-Linolensäure (bestimmt durch Wägung des Hexabromids) zu Grunde gelegt wurden. Die bei den festen gesättigten Fettsäuren verbliebene Erukasäure wird aus der Höhe der Jodzahl dieser Fraktion berechnet.

Da eine Trennung der in der Fraktion der festen Fettsäuren enthaltenen Komponenten durch fraktionierte Destillation der Methylester unter vermindertem Druck nur unbefriedigende Ergebnisse lieferte, übertrugen die indischen Forscher diese Methode auf das vollständig hydrierte Rüböl. Sie zerlegten 400 g der Methylester der Gesamtfettsäuren des gehärteten Öles in 18 verschiedene Fraktionen und ermittelten deren Zusammensetzung aus folgenden analytischen Daten: Molekulargewicht des Estergemisches, mittleres Molekulargewicht der entsprechenden Fettsäuren, Erstarrungspunkt (Titertest) des Estergemisches, Schmelzpunkt des Fettsäuregemisches.

In der nachstehenden Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen von J. J. Sudborough, H. E. Watson und P. Ramaswami Ayyar an einem indischen Rüböl den unsrigen an einem deutschen Rüböl gegenübergestellt.

Der Vergleich der Spalten 2 und 3 in der Tabelle 8 lehrt, dass hinsichtlich der Zusammensetzung der beiden untersuchten Rüböle erhebliche Unterschiede bestehen. Das indische Rüböl besitzt einen Gesamtgehalt von 6,0% gesättigten Fettsäuren, dasjenige aus deutscher Saat nur insgesamt 0,79%. Während dort 57,2%

Erukasäure und 20,2% Ölsäure vorhanden sind, werden hier 43,5% Erukasäure und 37,8% Ölsäure gefunden. Hinsichtlich des Gehaltes an Linol- und Linolensäure treten nur geringe Unterschiede auf. Es zeigt sich auch hier, was schon vielfach nachgewiesen wurde, dass die Zusammensetzung von Fetten der gleichen Art aber verschiedener Herkunft sehr erheblichen Schwankungen unterworfen sein kann.

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Fettsäuren eines indischen und eines deutschen Rüböles.

Name der Säure	Gehalt in Prozenten	
	Deutsches Rüböl[1]	Indisches Rüböl[2]
1	2	3
Myristinsäure		1,5
Stearinsäure		1,6
Behensäure	0,8	0,5
Lignocerinsäure		2,4
Gesamtgehalt an gesättigten Fettsäuren	0,8	6,0
Ölsäure	39,4	20,2
Erukasäure	45,2	57,2
Linolsäure	11,0	14,5
Linolensäure	3,6	2,1
Gehalt an ungesättigten Fettsäuren	99,2	94,0

[1] Nach eigenen Untersuchungen.
[2] loc. cit.

C. Die Konstitution des Rüböles.

Wie früher schon ausgeführt wurde, ist das Verhalten eines Fettes eine Funktion der darin enthaltenen Glyceride. Die blosse Analyse nach Art und Menge der vorliegenden Fettsäuren kann daher nur einen lückenhaften Aufschluss über die Eigenschaften eines Fettes geben. Es muss vielmehr die Art der Glyceride und ihre Menge festgestellt werden. Hierzu ist es erforderlich, diese durch geeignete analytische Verfahren aus ihrem natürlichen Gemisch zu trennen, in reiner Form darzustellen und dann zu identifizieren. Diese Aufgabe bereitet wegen des wenig unterschiedlichen Verhaltens vieler Glyceride präparativ erhebliche Schwierigkeiten. Des weiteren kommt hinzu, dass wegen der mannigfachen Isomeriemöglichkeiten der gemischtsäurigen Glyceride ihre Konstitution berücksichtigt werden muss.

Auf Grund der vorhergehenden Untersuchungen finden sich im Rüböl Behensäure, Ölsäure, Erukasäure, Linolsäure und Linolensäure. Sieht man zunächst von ihrem Mengenverhältnis ab, dann ist, wenn man alle Kombinationsmöglichkeiten in Betracht zieht, eine sehr grosse Anzahl von gemischtsäurigen Glyceriden denkbar. Berücksichtigt man aber anderseits den Gehalt an den einzelnen Fettsäuren, so ist im Rüböl mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das Vorkommen von Trierucin und anderen erukasäurereichen Glyceriden zu erwarten. Auch ölsäurereiche Glyceride dürften vorhanden sein.

Zur Abscheidung einheitlicher Glyceride aus den Fetten sind bisher im wesentlichen folgende sechs Verfahren benutzt worden.

1. Fraktionierte Destillation im Vakuum. Diese von E. Krafft[1] ausgearbeitete Methode wurde von A. Bömer und J. Baumann[2] bei der Isolierung von Glyceriden aus dem Kokosfett angewendet. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch beschränkt, da die Glyceride der Fettsäuren mit mehr als 14 Kohlenstoffatomen auch unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar sind.

2. Fraktionierte Kristallisation.[3] Aus dem in einer entsprechenden Menge eines Fettlösungsmittels (Äther, Benzol, Chloroform,

[1] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2583 (1895;) **29**, 1316, 2240 (1896); **32**, 1623 (1899).

[2] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **40**, 97 (1920).

[3] A. Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **14**, 90 (1907); **17**, 353 (1909).

Alkohol usw.) gelösten Fett werden bei schrittweise erniedrigter Temperatur oder durch Verminderung des Lösungsvermögens des angewandten Fettlösungsmittels, z. B. durch Zusatz von Alkohol, eine Reihe von Kristallfraktionen abgeschieden. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Kristalle und der Schmelzpunkt der Glyceride aus der Mutterlauge übereinstimmen. Ist dies der Fall, dann kann angenommen werden, dass ein einheitliches Glycerid vorliegt. Dieses Verfahren ist vor allem auf feste Fette anwendbar. Bei Fetten, die bei Zimmertemperatur flüssig sind, ist es möglich, z. B. aus der ätherischen Lösung durch starkes Abkühlen[1] einheitliche Glyceride abzuscheiden, die durch Filtrieren oder durch Zentrifugieren gewonnen werden können.

3. Fraktionierung aus acetonischer Lösung. Das Verfahren[2] gründet sich auf die Beobachtung, dass sich bei geeigneten Mengenverhältnissen die Acetonlösung eines Fettes vor allem bei einer Temperatur von etwa 0^0 in zwei Schichten trennt, deren obere acetonreichere die stärker ungesättigten Glyceride enthält. Setzt man dieses Umlösen fort, so erreicht man schliesslich einen Punkt, wo die Glyceride aus der oberen und der unteren Schicht gleiche Jodzahlen haben. Es ist dann anzunehmen, dass einheitliche Glyceride vorliegen, die nach entsprechender Reinigung identifiziert werden können.

4. Fraktionierte Kristallisation nach vorheriger Hydrierung der Fette.[3] Durch Anlagerung von Wasserstoff lassen sich bekanntlich flüssige Fette in den festen Zustand überführen. Solche gehärtete Produkte sind dann der fraktionierten Kristallisation aus einem geeigneten Fettlösungsmittel zugänglich. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist die Kenntnis des betreffenden Fettes hinsichtlich der Art und des Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren. Unter diesen Umständen lassen sich Schlüsse in qualitativer und quantitativer Beziehung auf die ursprünglichen Glyceride ziehen.

5. Abscheidung von Glyceriden durch Bromierung. Die Methode beruht darauf, dass stärker ungesättigte (flüssige) Glyceride ebenso wie die mehrfach ungesättigten Fettsäuren unter bestimmten Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von Brom in geeigneten Lösungsmitteln schwer lösliche Bromglyceride bilden, die abfiltriert, gereinigt und dann identifiziert werden können.

---

[1] D. Holde und M. Stange, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2402 (1901).
[2] C. Amberger und A. Wiesehahn, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **46**, 276 (1923).
[3] C. Amberger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **40**, 192 (1920).

Dieses Verfahren ist z. B. mit gutem Erfolg bei der Aufklärung der Konstitution des Leinöles benutzt worden.[1]

6. Abscheidung von Glyceriden durch Isomerisierung (Elaidinierung). Ebenso wie sich durch gewisse Agentien z. B. die Öl- und Erukasäure elaidinieren lassen, so gelingt es auch bei den ölsäure-, bezw. erukasäurehaltigen Glyceriden[2]. Die nach diesem Verfahren abgeschiedenen festen Glyceride können nach entsprechender Reinigung in ihrer Zusammensetzung aufgeklärt werden. Damit ist ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der ursprünglichen Glyceride möglich.

Von den genannten sechs Verfahren wurden bei der Untersuchung des Rüböles die für den vorliegenden Fall besonders geeignet erscheinenden Methoden Nr. 5 und Nr. 6 angewendet. Die fraktionierte Kristallisation des Rüböles aus seinen Lösungen in den üblichen Fettlösungsmitteln bei Erniedrigung der Temperatur bis —15 °C ergab keine in Betracht kommende Fällung, die weiter verarbeitet hätte werden können.

I. Die Abscheidung einheitlicher Glyceride durch Bromierung.

Die Methode der Abscheidung einheitlicher Glyceride aus Fetten zum Zwecke der Ermittlung ihrer Konstitution wurde erstmals von O. Hehner und C. A. Mitchell[3] beim Leinöl angewendet. Sie liessen auf die ätherische Lösung unter Eisessigzusatz Brom einwirken und erhielten dabei ein festes Bromderivat vom Schmelzpunkt 144°, das einen Gehalt von 56,3% Brom hatte. Einen Versuch ähnlicher Art machten Henriques und Kuenne[4], die mittels Chlorjod aus dem Mkanifett ein festes chlorjodiertes Glycerid isolierten, das sie als ein Oleodistearin erkannten. Später gelang es A. Eibner und K. Schmidinger[5], die präparativen Schwierigkeiten der Methode weitgehend zu beheben. Sie konnten nach den von ihnen ausgearbeiteten Verfahren aus dem Leinöl das Bromid des Dilinolenmonolinolsäureglycerids rein darstellen.

---

[1] A. Eibner und K. Schmidinger, Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze **30**, 293 (1923).

[2] G. Tomow, Die Elaidinreaktion und ihre Anwendung bei der Isolierung genischter Glyceride im Olivenöl. Dissertation München, Techn. Hochschule 1914.

[3] The Analyst **23**, 310, (1898); Chem. Zentralblatt 381 (1899).

[4] Chem. Rev. **6**, 45 (1899).

[5] Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze **30**, 293 (1923).

Das von A. Eibner und K. Schmidinger ausgearbeitete Bromierungsverfahren wurde von uns auf das Rüböl angewendet. Wie die weiter unten beschriebenen Versuche zeigen, liessen sich dabei aus 100 g Rüböl insgesamt 3,5 g bromiertes Glycerid vom Schmelzpunkt 77 bis 78° C abscheiden. Es hatte einen Bromgehalt von 45,69 %. Da Angaben über die Schmelzpunkte bromierter Glyceride im Schrifttum nur in vereinzelten Fällen vorliegen, musste zunächst der Bromgehalt des abgeschiedenen Glycerids zur Grundlage weiterer Betrachtungen gemacht werden.

Einsäurige Glyceride von den im Rüböl enthaltenen ungesättigten Fettsäuren kommen hier nicht in Frage, da ihr Bromgehalt entweder wesentlich kleiner oder wesentlich grösser ist als 45,69 %. Das gleiche gilt für zweisäurige Glyceride aus Ölsäure und Erukasäure einerseits oder aus Linol- und Linolensäure anderseits.

Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, besitzen von den zahlreichen noch möglichen Glyceriden, die man aus den Fettsäuren des Rüböles aufbauen kann, nur die in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellten vier gemischtsäurigen Glyceride einen Bromgehalt in der Nähe von 45,69 %. In der Tabelle ist gleichzeitig das mittlere Molekulargewicht des Gemisches der aus den Glyceriden abgeschiedenen entbromten Fettsäuren angegeben.

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der in Freiheit gesetzten entbromten Fettsäuren des gefundenen Glycerides lieferte, wie weiter unten näher beschrieben ist, einen Wert von 309,3. Somit kommt das in Tabelle 9, Spalte 1, angegebene Linolendiolein nicht in Betracht. Was die drei anderen, in der Tabelle angegebenen Glyceride betrifft, so lässt das experimentell gefundene Molekulargewicht der in Freiheit gesetzten Fettsäuren keine weitergehende Entscheidung zu. Berücksichtigt man aber, dass eine vollständige Entbromung von bromierten Fettsäuren nur sehr schwer durchführbar ist, dass also infolge der unvollständigen Entbromung ein etwas erhöhtes mittleres Molekulargewicht gefunden werden kann, dann dürften vor allem die in Spalte 1 der Tabelle 9 angegebenen Glyceride mit Behensäure, Linolsäure, Linolensäure oder mit Linolensäure, Ölsäure und Erukasäure in Frage kommen. Das mittlere Molekulargewicht der in diesen beiden Glyceriden enthaltenen entbromten Fettsäuren beträgt jedesmal 299,6. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ergab die Analyse des abgeschiedenen Bromglycerides.

Tabelle 9.

Übersicht über den Bromgehalt verschiedener gemischtsäuriger bromierter Glyceride sowie über das mittlere Molekulargewicht der darin enthaltenen entbromten Fettsäuren.[1]

Formel des Glycerides	Gehalt an Brom in Prozenten	Mittleres Molekulargew. der darin enthaltenen entbromten Fettsäuren
1	2	3
Ol Gl Len Ol	47,6	280,9
Len Gl Er Er	44,6	318,3
Beh Gl Lol Len	46,0	299,6
Len Gl Ol Er	46,0	299,6

Durch fraktionierte Kristallisation wurde aus dem entbromten Gemisch der Fettsäuren dieses Glycerides eine feste Fettsäure abgeschieden, die sich als Erukasäure erkennen liess. Damit scheidet das in Spalte 1 genannte Glycerid (Behenolinollinolenin) aus. Des weiteren konnte aus dem Fettsäuregemisch jenes Glycerids durch Bromierung ein festes Bromid isoliert werden, das nach seinem Schmelzpunkt als das Hexabromid der Linolensäure anzusprechen war. Schliesslich wurde der Bromgehalt des bei dieser Operation erhaltenen flüssigen Bromids zu 37,6% gefunden. Dies deutet auf die Anwesenheit von Ölsäure hin.

Auf Grund dieser Ergebnisse dürfte es sich bei dem mittels der Methode der Bromierung aus dem Rüböl abgeschiedenen Glycerid um ein Oleolinolenoerucin handeln.

[1] In diesen abgekürzten Formeln bedeuten Len Linolensäure, Lol Linolsäure, Ol Ölsäure, Er Erukasäure, Beh Behensäure, Gl den Glycerinrest.

Als Kriterium für die Einheitlichkeit der durch fraktionierte Kristallisation isolierten Glyceride sind nach den Untersuchungen von C. Amberger[1] und A. Bömer[2] folgende Punkte massgebend.

1. Der Schmelzpunkt der aus der Lösung kristallisierten und der aus dem Schmelzfluss erstarrten Glyceride müssen gleich sein oder wenigstens nahe beieinander liegen.

2. Die Schmelzpunkte der aus Lösung abgeschiedenen Kristalle dürfen nicht wesentlich verschieden sein von denjenigen der aus der Mutterlauge gewonnenen Glyceride.

Auf das isolierte Bromglycerid angewendet, waren diese Forderungen annähernd erfüllt. Das aus Lösung umkristallisierte Glycerid hatte einen Schmelzpunkt von 77 bis 78° C, das aus der Mutterlauge gewonnene einen solchen von 76° C. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren wurde ein Schmelzpunkt von 78° beobachtet.

Ein weiterer mittelbarer Beweis für die Einheitlichkeit des abgeschiedenen Bromglycerides dürfte darin zu erblicken sein, dass seine analytischen Kennzahlen (Bromgehalt, Molekulargewicht der entbromten Fettsäuren) befriedigend auf ein Oleolinolenoerucin passten.

Die Möglichkeit, dass das mittels Bromierung abgeschiedene Glycerid ein Gemisch war, ist darüber hinaus auch deshalb sehr unwahrscheinlich, weil das Mengenverhältnis der in dem Glycerid enthaltenen Fettsäuren ein ganz anderes ist als dasjenige der Fettsäuren des Rüböles.

Dieser mittelbaren Beweisführung für die Einheitlichkeit des Glycerides dürfte die gleiche Wahrscheinlichkeit innewohnen wie derjenigen durch die Bestimmung der Schmelzpunkte. Ebenso wie man z. B. eutektische Gemische von Fettsäuren durch Umkristallisieren nicht oder nur sehr schwer in die Komponenten zu zerlegen vermag, auf Grund der Schmelzpunkte der Kristalle (aus Lösung, Mutterlauge und Schmelzfluss) also zur Annahme eines einheitlichen Stoffes kommen kann[3], so sind auch bei Glyceriden solche „Mischkristalle" oder „feste Lösungen" in den verschiedenen Variationen nichts Seltenes.

Beschreibung der Versuche. 100 g Rüböl wurden in einem Rundkolben in 1000 ccm wasserfreiem Äther gelöst, in Eiskochsalz-

[1] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **35**, 335 (1918).

[2] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **14**, 90 (1907).

[3] Lange Zeit hielt man z. B. gewisse Gemische von Palmitin- und Stearinsäure für einheitliche Verbindungen (Heptadecylsäure des Pferdefettes, Margarinsäure des Gänsefettes), bis schliesslich diese vermeintlichen Individuen von A. Heiduschka und A. Steinruck (Journal für praktische Chemie **102** [210], 241 [1921]) sowie von A. Bömer und H. Merten (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **43**, 101 [1922]) als Gemisch erkannt wurden.

mischung auf —19° C abgekühlt und tropfenweise bis zur bleibenden Bromfärbung bromiert, wobei die Temperatur im Kolben nie über 0° stieg. Nach 30stündigem Stehen in dieser Kältemischung hatte sich nur eine sehr geringe Menge (etwa 0,2 g) einer staubfeinen Masse abgeschieden, welche sehr schwer filtrierbar war. Infolgedessen wurde von der Abtrennung einer ätherunlöslichen Fraktion Abstand genommen.

Die ätherische Lösung wurde nun auf dem Wasserbad durch rasches Abdestillieren von der Hauptmenge Äther befreit. Um eine Zersetzung der wärmeempfindlichen Bromglyceride zu vermeiden, konnten der verbliebene Rest an Äther sowie der Überschuss an Brom nicht durch Erwärmen entfernt werden. Es wurde dies vielmehr durch Durchsaugen von getrockneter Luft mittels der Saugpumpe ausgeführt. Die im Kolben zurückbleibende zähflüssige Masse, welche anfangs Bromfarbe hatte, war nach 3tägigem Durchleiten von Luft hellgelb, also fast rein von Brom. Sie wurde mit 500ccm Petroläther vom Siedepunkt 30 bis 50° C auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers zur Lösung 20 Minuten erwärmt und dann auf — 10° C abgekühlt. Nach 2tägigem Stehen hatten sich etwa 3,5g staubfeine Kristalle abgeschieden, welche filtriert und 2 mal mit je 50ccm gekühltem Petroläther gewaschen wurden. Es hinterblieb eine hellgelbe, weiche Masse. Sie wurde zur Reinigung in 15ccm siedendem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle gelöst und filtriert. Aus dem in eine Kältemischung eingestellten Filtrat schieden sich rein weisse, mehlige Kristalle ab, die durch ein Faltenfilter filtriert und im Vacuumexsiccator getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt des nach 2tägigem Stehen im Exsiccator etwas durchscheinend gewordenen Präparates war unscharf. Bei 60° begann die Substanz glasig durchsichtig zu werden, das eigentliche Schmelzen erfolgte zwischen 77 und 78° C. Eine Bräunung konnte beim Schmelzen nicht beobachtet werden.

Die Bestimmungen des Bromgehaltes dieser Substanz ergab im Mittel 45,69%.

a) 0,2608g Substanz ergaben 0,2802g Silberbromid = 45,72% Brom.

b) 0,2616g Substanz ergaben 0,2796g Silberbromid = 45,48% Brom.

c) 0,2544g Substanz ergaben 0,2742g Silberbromid = 45,87% Brom.

Die Gesamtmenge des noch verbliebenen Bromglycerids, etwa 2,8g, wurde zur Entbromung mit 5ccm Alkohol und 3g fein

geraspeltem Zink zum Sieden erhitzt und 5 ccm 5 fach normale alkoholische Salzsäure tropfenweise zugegeben, was ungefähr 20 Minuten in Anspruch nahm. Im ganzen betrug die Dauer der Erhitzung eine Stunde. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in 100 ccm destilliertes Wasser gegossen, das den Chlorwasserstoff, den Alkohol und die entstandenen Salze löste. Das dabei ausgeschiedene entbromte Produkt wurde in Äther aufgenommen. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein hellgelbes Öl, dessen Verseifung in üblicher Weise erfolgte. Die dabei gebildeten Kaliseifen wurden mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die freien Fettsäuren in Äther aufgenommen, mit Wasser mineralsäurefrei gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und ohne Verlust in einen tarierten Verseifungskolben übergeführt. Die nach dem Abdunsten des Äthers verbliebene Gesamtmenge der freien Fettsäuren wurde zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes benutzt. Hierfür ergab sich ein Mittelwert von 309,3.

a) 1,2670 g Substanz verbrauchten 0,2300 g Kalilauge, Molekulargewicht 309,1.

b) 1,2163 g „ „ 0,2206 g „ , Molekulargewicht 309,4.

Aus den bei der zweiten Molekulargewichtsbestimmung erhaltenen Kaliseifen wurden nach Zerlegung mit verdünnter Salzsäure die freien Fettsäuren in üblicher Weise dargestellt. Es konnten 1,2 g gewonnen werden. Sie wurden in 15 ccm 95 volumenprozentigem Alkohol gelöst und 2 mal kurze Zeit in eine Kältemischung von — 15° gestellt, wobei sich jedesmal eine verhältnismässig erhebliche Menge einer rein weissen kristallinischen Fraktion abschied. Der Schmelzpunkt der Kristalle dieser beiden Fraktionen lag bei 33,5 bez. 34° C. Es geht daraus hervor, dass in dem vorliegenden Glycerid als höchstschmelzende Fettsäure Erukasäure vorhanden war.

Das alkoholische Filtrat der beiden Fraktionen wurde vom Lösungsmittel befreit und im Vacuumexsiccator getrocknet. Der Rückstand, ein schwach gelb gefärbtes Öl, wog 0,7 g. Er wurde in 10 ccm Petroläther (Siedepunkt 30 bis 55°) gelöst, in einer Kältemischung auf — 18° abgekühlt, tropfenweise bis zum Auftreten von Bromfarbe bromiert und drei Stunden bei — 18° stehen gelassen. Die Fällung, eine braungelbe, weiche Kristallmasse, die etwa 0,7 g wog, wurde abfiltriert, mit etwas kaltem Petroläther gewaschen und aus 30 ccm Petroläther umkristallisiert. Sie war dadurch hellgelb geworden und hatte einen Schmelzpunkt von 147° C. Die zweimalige Wiederholung dieser Operation lieferte

ein rein weisses Bromierungsprodukt vom Schmelzpunkt 159°C. Obwohl ein weiteres Umkristallisieren infolge der geringen Substanzmenge nicht möglich war, was wahrscheinlich ein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes zur Folge gehabt hätte, so deutete der gefundene Schmelzpunkt auf das Vorliegen von α- Hexabromlinolensäure hin, deren Schmelzpunkt im reinen Zustande bei 177° liegt.

Das petrolätherische Filtrat von der bei — 18° durchgeführten Fällung von Hexabromid wurde durch Überleiten eines starken Stromes getrockneter Luft vom Petroläther und von beigemengtem Brom befreit, der Rückstand in wenig Äther gelöst, mit 2prozentiger Sodalösung bromfrei gewaschen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgedunstet. Es hinterblieb eine dickflüssige, klare Flüssigkeit mit einem hellgelben Schimmer. Die Bestimmung des Bromgehaltes ergab einen Wert von 37,6%. Daraus dürfte zu schliessen sein, dass das vorliegende flüssige Bromid dasjenige der Ölsäure war.

0,2900 g Substanz ergeben 0,2565 g Silberbromid; $C_{18}H_{34}O_2Br_2$: Bromgehalt gefunden 37,6%
berechnet 36,18%.

II. Die Abscheidung einheitlicher Glyceride durch Elaidinierung.

Die von Poutet schon im Jahre 1819 aufgefundene Elaidinreaktion wurde erst im Jahre 1914 von G. Tomow[1] soweit verbessert, dass sie zur Isolierung einheitlicher Glyceride aus Fetten brauchbar war. Bei eingehenden Versuchen fand er, dass die salpetrige Säure, erhalten bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Arsentrioxyd, das günstigste Umlagerungsagens bei der Verwandlung von Oleinen in Elaidine ist, weil sie die grösste Menge von dem eigentlichen Katalysator (Stickstoffdioxyd) enthält. Ausserdem stellte Tomow die günstigsten Versuchsbedingungen fest, wie Lösungsmittel, Umwandlungstemperatur, Kristallisationstemperatur, Dauer des Stehenlassens. Nach der von ihm ausgearbeiteten Methode erhielt er 60 bis 70% der angewandten Menge Olivenöl als elaidinierte feste Glyceride, aus denen er durch fraktionierte Kristallisation ein Trielaidin und zwei gemischtsäurige Elaidine isolieren konnte. A. Eibner und K. Schmidinger[2] schieden

[1] Die Elaidinreaktion und ihre Anwendung bei der Isolierung gemischtsäuriger Glyceride im Olivenöl. Dissertation München, Technische Hochschule, 1914.

[2] Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze 30, 293 (1923).

unter Anwendung dieses Verfahrens aus dem Leinöl ein festes Elaidin ab, das sie als Dielaidopalmitin erkannten. E. Wheeler-Hill[1] gelang es, auf die gleiche Weise im Haferöl den Nachweis von Triolein und Palmitodiolein zu führen.

Da das von uns untersuchte Rüböl sehr reich an Öl- und Erukasäure war, erschien die Anwendung der Elaidinreaktion zur Abscheidung von einheitlichen Glyceriden sehr aussichtsreich. Dabei wurde ausser der Methode nach G. Tomow auch das von A. Heiduschka und S. Felser[2] angegebene Arbeitsverfahren benutzt. Die Ergebnisse der Untersuchungen nach beiden Methoden standen in guter Übereinstimmung.

Wie die weiter unten beschriebenen Versuche zeigen, konnten dabei auf Grund der festgestellten analytischen Kennzahlen (Jodzahl, Verseifungszahl und Neutralisationszahl der freien Fettsäuren) aus dem Rüböl Tribrassidin und Elaidodibrassidin abgeschieden werden. Damit war der Nachweis von Trierucin und Oleodierucin erbracht.

Was die Einheitlichkeit der beiden isolierten Glyceride anlangt, so sei auf die auf Seite 60 gemachten Ausführungen verwiesen. Als Beweis dafür wurde vor allem die befriedigende Übereinstimmung der analytischen Kennzahlen der abgeschiedenen elaidinierten Glyceride mit denjenigen des Tribrassidins und des Oleodierucins angesehen.

Beschreibung der Versuche.

1. Elaidinierung nach G. Tomow. 100 g Rüböl wurden mit 150 g Aceton vermischt. In die entstandene Emulsion, die sich alsbald in zwei klare Schichten trennte, wurde bei Zimmertemperatur 20 Minuten lang gasförmige, salpetrige Säure, dargestellt aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, von der Dichte 1,35 im mässigen Strom eingeleitet. Es hatten sich dabei nur einige wenige feste Flocken aus den beiden Schichten ausgeschieden. Erst nach 8tägigem Stehen, zuletzt bei — 3°, war eine stärkere Ausfällung einer gelblich gefärbten, butterartigen Substanz eingetreten. Sie wurde abfiltriert und ihr Gewicht zu 18,3 g festgestellt. Im Filtrat konnte keine Schichtbildung mehr beobachtet werden. Eine Trennung der in 300 ccm warmen Aceton gelösten 18,3 g Elaidinmasse durch fraktionierte Kristallisation und zwar 2mal bei Zimmertemperatur und 1mal bei 0°, hatte die in der nachstehenden Tabelle 10 zusammengestellten Ergebnisse.

---

[1] Beitrag zur Kenntnis des Haferöles, Dissertation Universität München 1925.
[2] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **38**, 241 (1919).

Tabelle 10.

Fraktionierte Kristallisation der nach G. Tomow aus Rüböl dargestellten Elaidine. (Lösungsmittel Aceton).

Fraktion	Menge d. Fraktion g	Menge Lösungsmittel ccm	Temperatur d. Kristallisation °C	Dauer d. Kristallisation Stunden	Verseifungszahl	Jodzahl	Schm. Punkt °C
1	2	3	4	5	6	7	8
I	5,2	300	20	5	—	72,5	46,0
II	4,0	350	20	15	166,4	74,1	40,5
III	4,2	380	0	24	174,8	88,2	27,5

2. Elaidinierung nach A. Heiduschka und S. Felser[1]. Es wurden 200 g Rüböl elaidiniert. Bei 15stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei 6° entstand eine butterartige Elaidinmasse, die auf drei Tontellern zur Entfernung der flüssigen Bestandteile abgepresst wurde. Nach 3tägigem Stehen im Exsikkator in Kohlensäureatmosphäre waren die elaidinierten Glyceride fest und von hellgelber Farbe. Sie wogen etwa 35 g. Umkristallisierungsversuche, welche mit Alkohol (96 volumenprozentig), Chloroform, Äther, Eisessig und Aceton bei 0° vorgenommen wurden, lieferten nur mit den beiden letzten Lösungsmitteln befriedigende Ergebnisse. Die fraktionierte Kristallisation aber wurde schliesslich nur aus Aceton durchgeführt, da sich der Eisessig aus den umkristallisierten niedrig schmelzenden Glyceriden nur schwer entfernen liess. Es wäre hierzu ein mehrtägiges Evakuieren oder ein Erwärmen auf 50 bis 60° erforderlich gewesen.

Das von den Tontellern abgeschabte hellgelbe Gemisch der festen Elaidine wurde in der Wärme in 500 ccm Aceton gelöst. Vor der ersten Kristallisation konnte noch eine Bildung von zwei Schichten beobachtet werden; nach der Abscheidung der ersten Fraktion dagegen lag eine hellgelbe homogene Flüssigkeit vor.

Die fraktionierte Kristallisation wurde in der aus nachstehender Tabelle 11 ersichtlichen Weise vorgenommen. Dabei schieden sich kristallinische Niederschläge ab, die mit je 50 ccm Aceton von Zimmertemperatur gewaschen wurden. Sie waren weiss mit einem Stich ins Gelbe.

[1] loc. cit.

Tabelle 11.

Fraktionierte Kristallisation der nach A. Heiduschka und S. Felser aus Rüböl dargestellten Elaidine. (Lösungsmittel Aceton).

Fraktion	Menge d. Fraktion g	Menge Lösungsmittel ccm	Temperatur d. Kristallisation °C	Dauer d. Kristallisation Stunden	Verseifungszahl	Jodzahl	Schm. Punkt °C
1	2	3	4	5	6	7	8
I	10,2	500	20	3	173,7	77,2	32,5
II	4,2	550	—2	12	—	88,1	31,0
III	2,5	350	—10	8	—	85,3	25,0

Aus den Tabellen 10 und 11 geht hervor, dass die beiden angewandten Elaidinierungsmethoden zu etwa gleichen Ergebnissen führten. In der ersten Fraktion fallen zunächst Glyceride von niedrigerer Jodzahl und höherem Schmelzpunkt aus. Bei weiterer Fraktionierung tritt eine Anreicherung stärker ungesättigter Glyceride ein. Hand in Hand damit sinkt der Schmelzpunkt. Weitere Schlüsse im Hinblick auf das Vorliegen bestimmter Glyceride sind zunächst nicht möglich, wenn auch die Jodzahl der ersten Fraktion (Tabelle 10) auf Tribrassidin hindeutet. Um zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen, wurden deshalb die Fraktion I (Tabelle 10) sowie die Fraktion I und II (Tabelle 11) vereinigt und erneut einer fraktionierten Kristallisation aus Aceton unterworfen. Die Ergebnisse dieser Trennung sind in der nachstehenden Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Fraktionierte Kristallisation der aus Rüböl gewonnenen Elaidine. (Lösungsmittel Aceton).

Fraktion	Menge d. Fraktion g	Menge Lösungsmittel ccm	Temperatur d. Kristallisation °C	Dauer d. Kristallisation Stunden	Verseifungszahl	Jodzahl	Schm. Punkt °C
1	2	3	4	5	6	7	8
I	6,5	500	20	10	161,1	73,0	47,5
II	6,0	500	5	24	167,8	78,1	31,5
III	5,8	500	—3	24	—	91,2	—

[1] loc. cit.

Wie Tabelle 12 zeigt, betragen Jodzahl und Verseifungszahl der Kristalle der Fraktion I 73,0 bezw. 161,1. Für Tribrassidin ($C_3H_5[C_{22}H_{41}O_2]_3$) errechnet sich eine theoretische Jodzahl von 72,4 und eine Verseifungszahl von 160,0. Die befriedigende Übereinstimmung von berechneten und experimentell gefundenen Werten weist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Tribrassidin im elaidinierten Rüböl hin. Diese Vermutung konnte durch die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren bestätigt werden, die aus dem vorliegenden elaidiniertem Glycerid durch Verseifung und Ausätherung der mit Salzsäure zerlegten Kaliseifen rein gewonnen wurden. Dabei wurde ein Wert von 337,9 ermittelt, womit der Nachweis des Vorkommens von Trierucin im Rüböl erbracht sein dürfte.

1,1042 g Substanz verbrauchten 0,1833 g Kalilauge.

$C_{22}H_{42}O_2$: Molekulargewicht gefunden 338,0

berechnet 338,34.

Es fällt auf, dass sowohl bei dem oben beschriebenen wie auch bei den später zu betrachtenden Elaidinierungsprodukten die ermittelten Schmelzpunkte von den im Schrifttum angegebenen Zahlen erheblich abweichen. So beträgt der Schmelzpunkt des gefundenen Tribrassidins 47,5° statt 56° C, wie er in der Literatur für reines Tribrassidin angegeben ist, und der Schmelzpunkt der daraus in Freiheit gesetzten Brassidinsäure 53° statt 61° C. Diese Abweichungen dürften ihre Erklärung darin finden, dass die Elaidinierung nicht vollständig durchgeführt ist, dass also neben dem elaidinierten Produkt noch kleine Mengen der nicht isomerisierten Stoffe vorhanden waren. Aus diesem Grunde konnte hier dem Schmelzpunkt nicht jene Beweiskraft beigemessen werden, die ersterem sonst bei der Beurteilung von Identität und Reinheit eines Stoffes zukommt.

Die Kristalle der zweiten Fraktion (Tabelle 11) dürften auf Grund ihres Molekulargewichtes und ihrer Jodzahl als ein Elaidodibrassidin ($C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2\,C_{18}H_{33}O_2$) anzusprechen sein, dessen Jodzahl sich zu 76,38 und dessen Verseifungszahl sich zu 168,8 berechnet. Nach nochmaligem Umkristallisieren zeigte diese Fraktion eine Jodzahl von 77,0 und eine Verseifungszahl von 167,7.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Verseifungszahl der freien Fettsäuren dieses Glycerids bestimmt. Sie ergab sich zu 175,6. Dieser Wert steht in gutem Einklang mit der Verseifungszahl eines Gemisches aus 1 Mol Elaidin- und 2 Mol Brassidinsäure. Somit dürfte das abgeschiedene Glycerid ein Elaidodibrassidin gewesen sein, womit das Vorkommen von Oleodierucin im Rüböl erwiesen ist.

1,0100g Substanz verbrauchten 0,1774g Kalilauge;

Verseifungszahl, gefunden	175,6
Verseifungszahl, berechnet für ein Gemisch aus 1 Mol Elaidin- und 2 Mol Brassidinsäure	175,5

III. Die Glyceride des Rüböles.

Wie früher schon ausgeführt wurde, hat man bisher im Rüböl das Trierucin,[1] ein Dierucin[1] sowie ein Oleodierucin[2] nachgewiesen. C. Amberger[2] steht auf dem Standpunkt, dass das von C. L. Reimer und W. Will[1] aus altem Rüböl isolierte Dierucin durch nachträgliche partielle Hydrolyse aus dem Oleodierucin entstanden ist, da beim Sauerwerden der Fette in erste Linie die Ölsäure aus Glyceriden abgespalten wird.

Bei den jetzt ausgeführten Versuchen gelang es, auf dem Wege der Bromierung und der Elaidinierung im Rüböl die Anwesenheit eines Oleolinolenoerucins, eines Oleodierucins und des Trierucins nachzuweisen.

Was die Menge des Trierucins anlangt, so lassen sich auf Grund der Versuche auch nur angenähert keine Angaben machen. Die quantitative Schätzung des Prozentgehaltes des Trierucins aus der Gesamtmenge der im Rüböl gefundenen Menge Erucasäure (45,2%) ist ebenfalls unmöglich, weil darin auch andere erukasäurehaltige, gemischtsäurige Glyceride enthalten sind, deren zwei, das Oleodierucin und das Oleolinolenoerucin, isoliert werden konnten.

Auch die Menge des im Rüböl nachgewiesenen Oleodierucins entzieht sich auf Grund der bisherigen Untersuchungen noch unserer Kenntnis. C. Amberger[3] isolierte aus einem erschöpfend gehärteten Rüböl (Jodzahl 1,26) ein Stearodibehenin, für das er als Grundstoff ein Oleodierucin annahm. Nachdem aber im Rüböl neben Ölsäure auch in Betracht kommende Mengen von Linol- und Linolensäure vorkommen, die bei der Härtung ebenfalls Stearinsäure ergeben, ist dieser Schluss nicht beweisend. Mittels der Methode der Elaidinierung aber ist nunmehr der Beweis der Anwesenheit von Oleodierucin im Rüböl erbracht.

Die zur Aufklärung der Konstitution des isolierten Oleodierucins

---

[1] C. L. Reimer und W. Will, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 19, 3320 (1886).

[2] C. Amberger, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 40, 192 (1920).

[3] Loc. cit.

angestellten Untersuchungen, das in 2 isomeren Formen auftreten kann, sind noch nicht abgeschlossen.

-E[1]	-E[1]
I Gl -E	II Gl -O
-O	-E
(α-Oleo-α,β-Dierucin)	(β-Oleo-α,α-Dierucin)

Was schliesslich das dritte der abgeschiedenen Glyceride anlangt, das Oleolinolenoerucin, so konnten bei der Bromierung aus 100 g Rüböl 3,5 g Bromid, also ca. 1,7 % Glycerid gewonnen werden. Nimmt man an, dass die Abscheidung dieses Glycerides angenähert vollständig war, so stellen diese 1,7 % insgesamt 0,5 % Linolensäure dar. Da aber das Rüböl von dieser Säure 3,5 % enthält, ist zu folgern, dass im Rüböl die Linolensäure auch noch in anderer Bindung vorliegt.

Die Untersuchungen über die Konstitution des Oleolinolenoerucins, das theoretisch in 3 isomeren Formen möglich ist,

-O[2]	-E[2]	-E[2]
I Gl -E	II Gl -O	III Gl -L
-L	-L	-O
(α-Oleo-α-Linoleno-β-Erucin)	(α-Eruko-α-Linoleno-β-Olein)	(α-Eruko-α-Oleo-β-Linolenin)

sind noch im Gange.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass ausser den 3 bisher isolierten noch andere gemischtsäurige Glyceride im Rüböl vorkommen. Insbesondere scheint auch, wenn man seinen Gehalt an Ölsäure (37,8 %) berücksichtigt, das Vorkommen von Triolein sehr wahrscheinlich. Über diese Frage eingehenderen Aufschluss zu geben, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

Zusammenfassung.

1. Das untersuchte Rüböl wurde durch trockene Pressung auf kaltem Wege aus einer Saat deutscher Herkunft gewonnen.

2. Die Bestimmung der Kennzahlen ergab keine wesentlichen Abweichungen von den im Schrifttum vorliegenden Werten.

3. Bei der Ermittlung der Jodzahl wurde mit guten Ergebnissen die v. Hüblsche Methode in der von S. Schmidt Nielsen und A. W. Owe angegebenen Modifizierung benutzt.

---

[1] Gl = Glycerin, E = Erukasäure, O = Ölsäure.
[2] Gl = Glycerin, E = Erukasäure, O = Ölsäure, L = Linolensäure.

4. Aus der verhältnismässig niedrigen Hydroxylzahl geht hervor, dass sich im frischen Rüböl keine in Betracht kommenden Mengen von Diglyceriden finden. Das von verschiedenen Forschern in manchen Rübölen nachgewiesene Dierucin dürfte durch nachträgliche partielle Hydrolyse entstanden sein.

5. Die quantitative Scheidung der festen von den flüssigen Fettsäuren des Rüböles nach der Methode von E. Twitchell auf dem Wege über die Bleisalze in alkoholischer Lösung war nicht durchführbar. Das erukasaure Blei fand sich teilweise bei der Fraktion der festen, teilweise bei der Fraktion der flüssigen Bleisalze.

6. Im untersuchten Rüböl wurden 0,78% gesättigte Fettsäuren gefunden, die im wesentlichen aus Behensäure bestanden.

7. Es wurde eine Methode zur Abscheidung reiner Erukasäure ausgearbeitet. Dabei konnten etwa 70% der im Rüböl enthaltenen Erukasäure in reiner Form abgeschieden werden.

8. In den flüssigen Fettsäuren des Rüböles konnte mittels der Methode der Bromierung die Anwesenheit von α- und β-Linolsäure sowie von α- und β-Linolensäure nachgewiesen werden.

9. Die Menge der in den Rübölfettsäuren vorgebildeten α-Linolensäure beläuft sich auf 2,45%.

10. Der Nachweis der Linolsäure gelang auch auf dem Wege der Oxydation nach K. Hazura. Dabei wurde eine bei 169,5° C schmelzende Sativinsäure isoliert.

11. Der Nachweis von Ölsäure im Rüböl durch Elaidinierung führte nicht zum Ziele, da es nicht möglich war, die gebildete Elaidinsäure von der Brassidinsäure eindeutig abzutrennen.

12. Nach der Methode von A. Grabner wurde die Anwesenheit von Ölsäure in Rüböl bestätigt.

13. Der quantitativen Analyse der Fettsäuren des Rüböls wurde folgender Plan zugrunde gelegt.

a) Zunächst vollständige Abscheidung der festen gesättigten Fettsäuren mittels Bleiacetat im Überschuss. Es fällt gleichzeitig etwas Bleierukat mit aus.

b) Darnach Abscheidung reiner Erukasäure mittels Magnesiumacetat. Es bleibt etwas Erukasäure in Lösung.

c) Schliesslich Ermittlung der Erukasäure und der anderen ungesättigten Fettsäuren.

14. Die quantitative Zusammensetzung der unter 13 c genannten flüssigen Fettsäuren wurde rechnerisch ermittelt. Die Ergebnisse

standen in befriedigender Übereinstimmung mit experimentell ermittelter Jodzahl und Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren des Rüböls.

15. Die prozentuale Zusammensetzung der Rübölfettsäuren war die folgende:

Gesättigte Fettsäuren	0,79%	Ölsäure	39,37%
Erukasäure	45,20%	Linolsäure	11,00%
	Linolensäure	3,62%	

16. Die prozentuale Zusammensetzung des Rüböles war folgende:

Glycerin	3,82%	Erukasäure	43,45%
Unverseifbares	0,95%	Ölsäure	37,83%
Gesättigte Fettsäuren	0,76%	Linolsäure	10,57%
	Linolensäure	3,48%	

17. Die Gegenüberstellung der Analysenwerte eines deutschen und eines indischen Rüböles zeigte, dass hinsichtlich der Zusammensetzung der Fettsäuren erhebliche Unterschiede bestehen.

18. Auf dem Wege der Bromierung des Rüböles konnte die Anwesenheit von Oleo-Linoleno-Erucin nachgewiesen werden.

19. Mittels der Methode der Elaidinierung des Rüböles wurde der Nachweis von Trierucin und Oleodierucin erbracht.

20. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse lassen sich keine Angaben über die Menge der drei im Rüböl nachgewiesenen Glyceride machen.

Lebenslauf.

Am 2. Februar 1902 wurde ich, Clemens Bauschinger, als Sohn des kgl. Forstassessors K. Bauschinger zu Ösdorf, Bezirksamt Forchheim, geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich in das humanistische Gymnasium zu Dillingen a. D. ein, das ich im April 1921 nach Erlangung des Reifezeugnisses verliess. Im Sommerhalbjahr 1921 immatrikulierte ich mich an der Universität München und widmete mich dem Studium der Chemie. Meine praktischen Arbeiten in diesem Fach begann ich im Wintersemester 1921/22 am Laboratorium für angewandte Chemie. Im Sommerhalbjahr 1923 bestand ich den anorganischen Teil, und im Winterhalbjahr 1924/25 den organischen Teil der chemischen Verbandsprüfung, worauf ich anschliessend die vorliegende Arbeit aufnahm, die ich Ostern 1927 experimentell abschloss.